



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie 2: Chemie der Belasteten Atmosphäre

**Kopplung eines Chemolumineszenz-
detektors mit einem Gaschromatographen
zur selektiven Messung oxidierter
Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre**

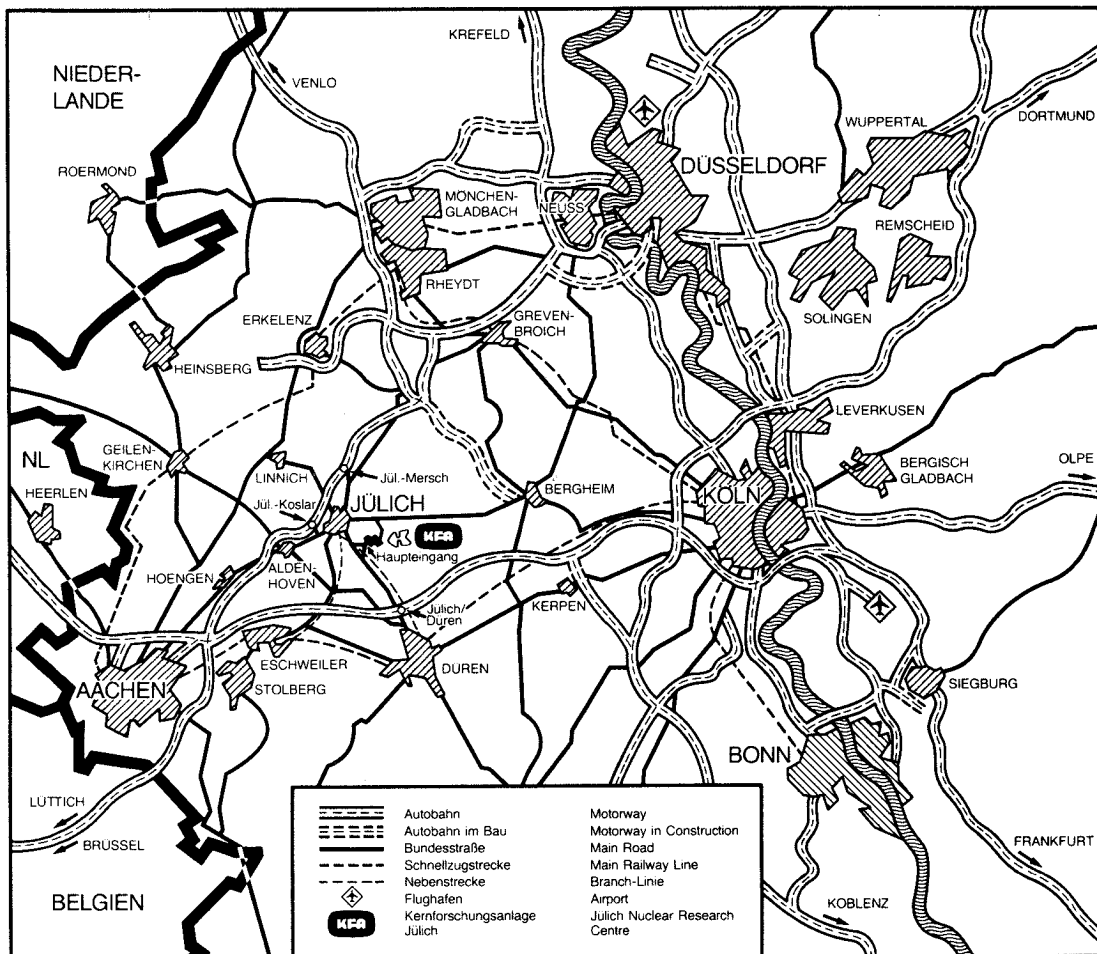
von

Frank Flocke

Andreas Volz

Dieter Kley

Jül-2217
Juli 1988
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2217

Institut für Chemie 2: Chemie der belasteten Atmosphäre Jül-2217

**Kopplung eines Chemolumineszenz-
detektors mit einem Gaschromatographen
zur selektiven Messung oxidierter
Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre**

von

Frank Flocke

Andreas Volz

Dieter Kley



Abstract

There is growing evidence for the existence of organic nitrates in the atmosphere. As demonstrated in laboratory experiments, they are formed as a by-product during the reaction of peroxy radicals (RO_2) with NO . This reaction is most important for the photochemical production of ozone in the troposphere. Measurements of the sum of all odd nitrogen species (NO_y) in comparison to the concentrations of the different components, like NO , NO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , PAN etc., also indicate the existence of organic nitrates in the atmosphere.

This report describes the development of a specific and sensitive analytical technique for the measurement of organic nitrates. Separation of the different species is achieved by capillary gas-chromatography. Chemiluminescence (NO/O_3) in combination with catalytic conversion (Au/CO at 300°C) are used for detection. This combination converts individual NO_y species including organic nitrates to NO , which is then detected by its chemiluminescence upon reaction with O_3 . For atmospheric samples with low concentrations of organic nitrates, cryogenic preconcentration from about 3 l of air is employed.

The different components of the analytical system were tested in the laboratory. The detection limit was found to be on the order of a few ppt in a 3 l sample. Separation of the nitrates by chain length was best achieved on an unpolar stationary phase (OV-1, 10m wide-bore capillary). Reproducibility, including cryogenic sampling, was found to be $\pm 5\%$.

Explorative measurements at Jülich confirmed the existence of organic nitrates in ambient air.

Inhalt	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimenteller Aufbau	5
2.1. Detektorsystem	7
2.1.1. Theorie des NO _y -Detektors	7
2.1.2. Aufbau des Detektorsystems	11
2.2. Gaschromatograph	14
2.3. Probenaufgabesystem	15
2.4. Testsubstanzen und Eichgase	18
2.4.1. Testgasquellen	18
2.4.2. Salpetersäureester	19
3. Experimente	27
3.1. Optimierung des Detektorsystems	27
3.1.1. NO-Detektor	27
3.1.2. Optimierung des Goldkonverters	29
3.2. Untersuchungen zur gaschromatographischen Trennung von Salpetersäureestern und NO ₂	32
3.3. Probenanreicherung und -aufgabe	55
4. Diskussion der Ergebnisse	61
4.1. Vergleich des NO _y -Detektors mit kommerziellen gaschromatographischen Detektoren	61
4.2. Probenanreicherung	63
4.3. Trennsäulen	66
4.4. Nachweisgrenze des Analysenverfahrens bei kryogener Anreicherung von Luftproben	68
4.5. Erste Außenluftmessungen	71
5. Zusammenfassung	74
6. Literaturverzeichnis	76

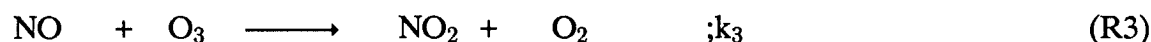
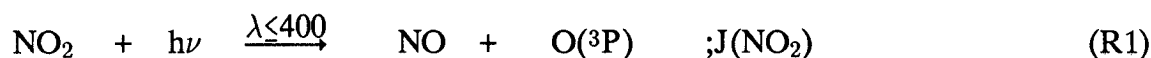
1. Einleitung

Ozon spielt eine zentrale Rolle in den photooxidativen Abbauzyklen der meisten in die Atmosphäre gelangenden Quellgase natürlichen oder anthropogenen Ursprungs¹⁻⁵. Es ist maßgeblich an der Bildung von OH–Radikalen beteiligt, welche im großen Maße für den oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen, CO, NO_x etc. verantwortlich sind.

Stetig steigende anthropogene Emissionen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen haben zu einer starken Zunahme des troposphärischen Ozons, vor allem in der nördlichen Hemisphäre, geführt. Während zu Beginn dieses Jahrhunderts Ozonkonzentrationen unter 15 ppb gemessen wurden⁶, werden heute typische Werte um 30 ppb, in stark belasteten Luftmassen (s.u.) zeitweilig über 100 ppb, registriert⁷⁻⁹.

Dieser Konzentrationsanstieg des troposphärischen Ozons ist in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. Ozon ist ein sehr starkes Oxidationsmittel und wirkt deshalb schädigend auf biologisches Material. Neben seiner Toxizität für den Menschen wurde auch eine negative Korrelation zwischen der Photosyntheserate von Pflanzen und der Ozonkonzentration in der Umgebungsluft beobachtet¹⁰, so daß Ozon als eine mögliche Ursache für das Auftreten von neuartigen Vegetationsschäden anzusehen ist. Außerdem ist Ozon aufgrund seiner Absorptionsbande bei 9.6 µm am "Treibhauseffekt" der Atmosphäre beteiligt, so daß ein steigender Ozongehalt in der Troposphäre, ähnlich wie bei CO₂, einen Einfluß auf das Klima hat.^{11,12}

In belasteten Luftmassen erfolgt praktisch die gesamte Ozonproduktion durch Photolyse von NO₂ (R1, R2). Allerdings reagiert das in R1 gebildete NO sehr rasch selbst wieder mit Ozon und bildet Stickstoffdioxid zurück (R3), so daß dieser Zyklus kein Ozon bildet. Nur, wenn das NO durch Reaktion mit RO₂–Radikalen oxidiert wird (R4a), kann durch das dabei gebildete NO₂ nach R1 und R2 Ozon produziert werden.



mit R=H oder org. Rest

Die für die Ozonbildung benötigten RO_2 -Radikale entstehen beim oxidativen Abbau von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid durch Hydroxylradikale (R5, R6).



RO_2 -Radikale können außerdem durch Reaktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Ozon oder NO_3 (in der Nacht) gebildet werden.

Durch die Reaktionen R1 bis R4a stellt sich am Tage ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen von NO und NO_2 ein, das mit "photostationärem Zustand"¹³ bezeichnet wird. Unter Einbeziehung der RO_2 -Radikale gilt:

$$[\text{NO}_2] \cdot J(\text{NO}_2) = k_3 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] + [\text{NO}] \cdot \sum (k_4)_i \cdot [\text{RO}_2]_i \quad (1)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gleichung 1 entspricht der in-situ-Ozonproduktionsrate für den Fall, daß die Photolysereaktion schnell ist gegenüber anderen möglichen Reaktionen von NO_2 , z.B. der Bildung von PAN. Diese Voraussetzung ist am Tage fast immer ausreichend erfüllt.

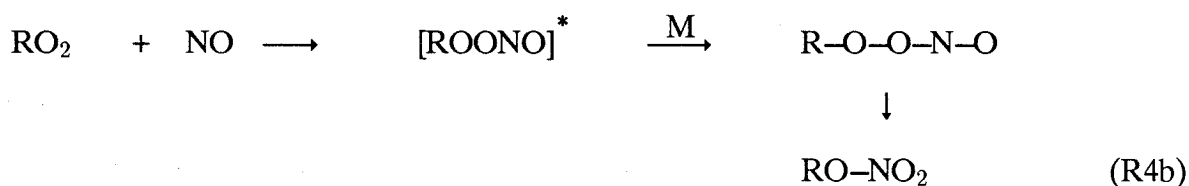
Aus den gemessenen Konzentrationen der beteiligten Substanzen sowie der Photolyserate von NO_2 kann bei Kenntnis der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die Ozonproduktion in Gleichung 1 auf zweifache Weise berechnet werden¹⁴:

$$P(\text{O}_3) = [\text{NO}_2] \cdot J(\text{NO}_2) - k_3 \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] \quad (2)$$

und

$$P(\text{O}_3) = [\text{NO}] \cdot \sum (k_4)_i \cdot [\text{RO}_2]_i \approx [\text{NO}] \cdot k_4 \cdot \sum [\text{RO}_2]_i \quad (3)$$

Die Schwierigkeit bei der Bestimmung des Summenterms besteht darin, daß die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktion 4 nur für einige Peroxiradikale wie HO_2 , CH_3O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ oder CH_3COO_2 bestimmt wurden. Diese liegen alle bei etwa $8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Molek}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ¹⁵. Neben einer möglichen geringeren Reaktivität der höheren RO_2 -Radikale liegt eine wesentliche Komplikation in der möglichen Bildung von Salpetersäureestern als Nebenprodukte in Reaktion 4. Wie von Atkinson und Mitarbeitern gezeigt wurde, kann der im Verlauf von R4 gebildete Komplex nach folgendem Schema entweder in RO und NO_2 zerfallen, oder sich entsprechend R4b durch Isomerisierung stabilisieren:



Diese Reaktion wurde unter Laborbedingungen von Atkinson et al.¹⁶⁻¹⁸ untersucht. Das Verzweungsverhältnis R4b/R4a wird stark durch den organischen Rest beeinflusst und bewegt sich zwischen 1% für Ethylperoxi und 35% für 3-Oktylperoxi¹⁸. Neuere Ergebnisse von K. Wirtz, BUGH Wuppertal (priv. Mitteilung) weisen auf etwas geringere Verzweungsverhältnisse hin¹⁹, die ebenfalls mit der Größe des organischen Restes zunehmen und für sekundäre Peroxiradikale am größten sind. Die Isomerisierung zeigt außerdem eine negative Temperaturabhängigkeit und nimmt mit steigendem Druck zu, was aus der dann effektiveren Löschung des angeregten RO_2NO -Komplexes resultiert²⁰.

Ein indirekter Hinweis auf die Existenz von Salpetersäureestern in der Atmosphäre ergibt sich aus Messungen von Fahey et al.²¹. Von dieser Arbeitsgruppe wurden 1984 und 1985 Messungen von NO_y durchgeführt. Die Größe NO_y ist in erster Linie meßtechnisch definiert und umfaßt alle Substanzen, welche oxidierten Stickstoff enthalten, wie NO , NO_2 , N_2O_5 , NO_3 , HNO_2 , HNO_3 , HNO_4 , PAN, PPN, $\text{NO}_3(\text{Aerosol})$ etc., und sich durch Reduktion mit CO an einer heißen Goldoberfläche in NO umwandeln lassen (vergl. Kap. 2.1.). Gleichzeitige Messungen der einzelnen Komponenten der NO_y -Familie ergaben in der Summe stets geringere Werte für NO_y , als die direkte Bestimmung. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird (und auch theoretisch zu erwarten ist), fallen die Salpetersäureester ebenfalls unter obige Definition für NO_y , sind also mögliche Kandidaten für die von Fahey beobachteten Differenzen. Es ist dabei noch hervorzuheben, daß die Differenz zwischen NO_y und der Summe der gemessenen Einzelkomponenten im Sommer größer ist als im Winter²¹. Dies kann als Hinweis auf eine photochemische Produktion der fehlenden Substanzen gewertet werden, wie sie für die Salpetersäureester vorliegt.

Ziel dieser Arbeit war es, durch die Kopplung eines Gaschromatographen mit einem NO_y -Detektor ein selektives und – in Verbindung mit einer kryogenen Probenanreicherung – ausreichend empfindliches Nachweissystem für Salpetersäureester in der Atmosphäre aufzubauen. Mit einem solchen Meßaufbau ist prinzipiell auch die Bestimmung anderer Verbindungen, die oxidierten Stickstoff enthalten, z.B. NO_2 , PAN, PPN und Nitroverbindungen, möglich.

2. Experimenteller Aufbau

Die hier gewählte Meßanordnung zur Bestimmung organischer, stickoxidhaltiger Verbindungen in der Atmosphäre ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Sie besteht aus den folgenden Hauptkomponenten:

- Einem Probenanreicherungs– und Injektionssystem, das es erlaubt, Proben aus der Atmosphäre zu sammeln, anzureichern und auf die Trennsäule zu injizieren,
- einem Gaschromatographen mit geeigneter Trennsäule zur Separation der Einzelsubstanzen,
- einem katalytischen Konverter, um die NO–haltigen Verbindungen in NO zu überführen,
- einem Chemolumineszenzdetektor für den Nachweis von NO.

Im folgenden werden die Einzelkomponenten und ihre Funktionsweise näher beschrieben. Außerdem wird auf die sich im Zusammenhang mit dem Meßvorhaben ergebenden Probleme eingegangen.

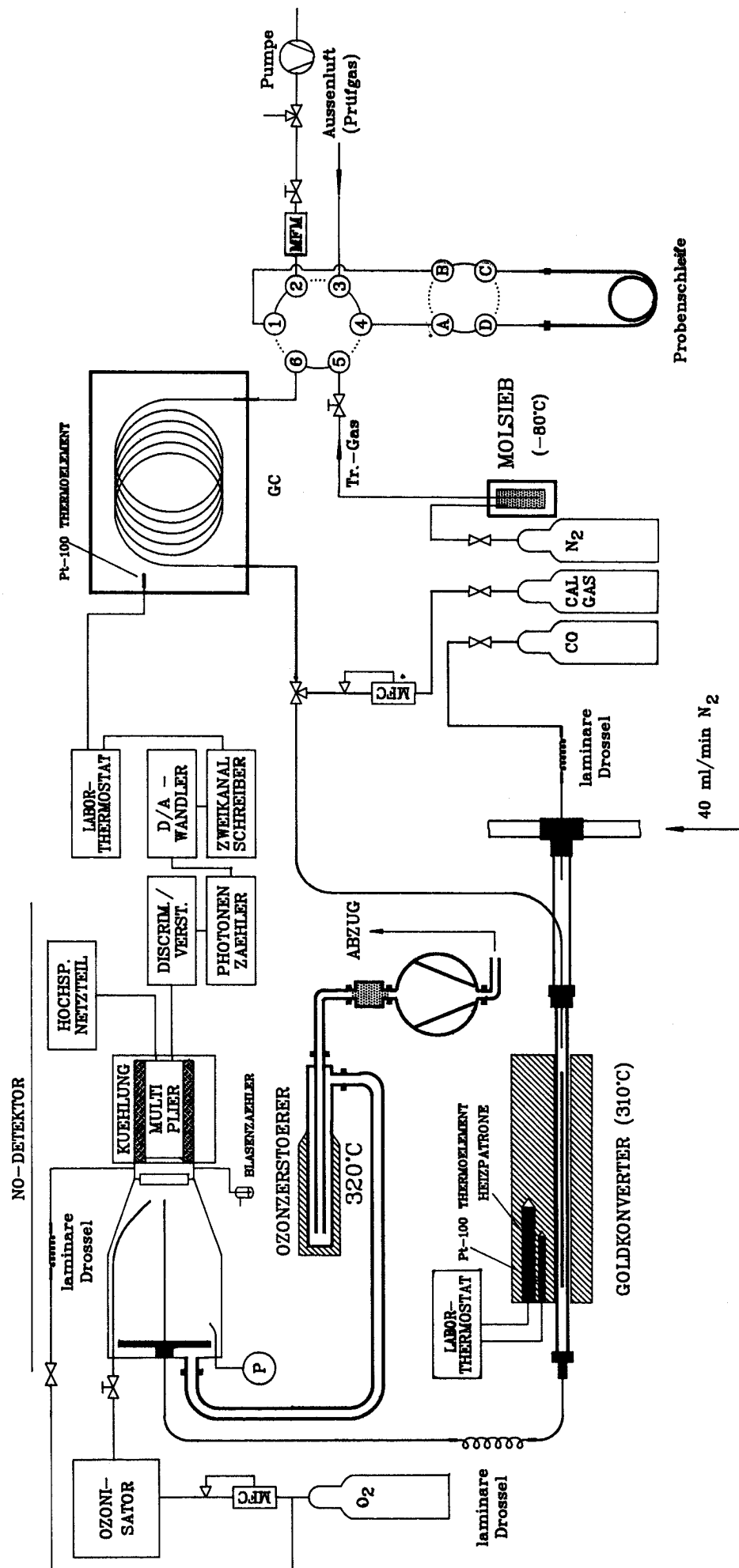


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Meßaufbaues.

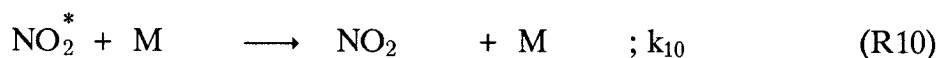
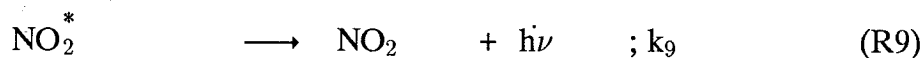
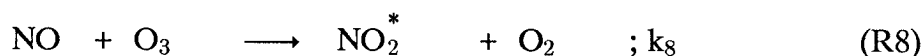
2.1. Detektorsystem

2.1.1. Theorie des NO_y-Detektors

Meßprinzip des Chemolumineszenzdetektors

Die Chemolumineszenzmethode wird bereits seit über 10 Jahren zur Messung von NO in der Atmosphäre angewendet und wurde dementsprechend häufig in der Literatur beschrieben^{22,23}. Daher soll in diesem Abschnitt nur kurz auf das Funktionsprinzip eingegangen werden und im weiteren insbesondere die Probleme bei der Verwendung als Detektor für die Gaschromatographie diskutiert werden.

Die Funktionsweise des Chemolumineszenzdetektors (im folgenden mit CLD bezeichnet) beruht auf der Gasphasenchemolumineszenz bei der Reaktion von NO mit Ozon^{24,25}:



$$\text{mit } k_7 = 2.3 \cdot 10^{-12} \exp(-1475/T) \text{ cm}^3 \text{ molek}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_8 = 2.9 \cdot 10^{-12} \exp(-1951/T) \text{ cm}^3 \text{ molek}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_9/k_{10} \approx 1.3 \cdot 10^{14} \text{ molek/cm}^3 \text{ für } \text{M} = \text{Luft}$$

NO₂^{*} steht für elektronisch angeregtes NO₂ im ²B₁-Zustand.

Das in Reaktion 9 emittierte Licht wird von einem Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt. Aus diesem Signal kann die NO-Konzentration im Meßgas bestimmt werden.

durch die Empfindlichkeit des Photomultipliers im Spektralbereich der $\text{NO}_2(^2\text{B}_1)$ -Emission²³, welche durch einen Faktor α ausgedrückt wird. Außerdem wird das Signal durch die Geometrie des Detektors und die Reflektivität der mit Gold beschichteten Wände beeinflusst. Dieser Effekt wird durch einen Faktor β beschrieben.

Es ergibt sich also:

$$S_{\text{NO}} = \alpha \cdot \beta \cdot \mu_{\text{NO}} \cdot F \cdot \left[\frac{k_8}{k_7 + k_8} \right] \cdot \left[\frac{k_9}{k_{10}} \right] \cdot \left[1 - e^{-(k_7 + k_8)[\text{O}_3]_r \cdot t_r} \right] \quad (9)$$

Gemäß Gleichung (9) ist das Chemolumineszenzsignal bei Drücken ≥ 0.5 mbar proportional dem Volumenfluß durch die Reaktionskammer und dem Mischungsverhältnis von NO im Meßgas, vorausgesetzt, die Ozonkonzentration ist so groß, daß der Exponentialterm $\ll 1$ wird. Wie von Drummond et al.²³ gezeigt wurde, ist es am günstigsten, die Ozonkonzentration so einzustellen, daß Reaktion 10/11 nur zu etwa 90% im Reaktionsvolumen abläuft. Eine größere Ozonmenge bewirkt nur noch eine geringe Empfindlichkeitssteigerung, aber eine erhebliche Erhöhung des Untergrundsignals, da dieses etwa proportional mit der Ozonkonzentration ansteigt.

Für eine gaschromatographische Analyse ist eine separate Bestimmung des Untergrundsignals, wie bei Drummond et al. angewendet, nicht notwendig, da die Basislinie des Chromatographen dem Nullsignal entspricht. Die Flächen unter den einzelnen gaschromatographischen Signalen sind direkt proportional zur Konzentration in der Probenluft.

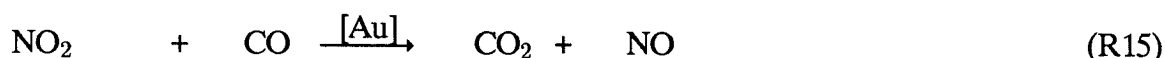
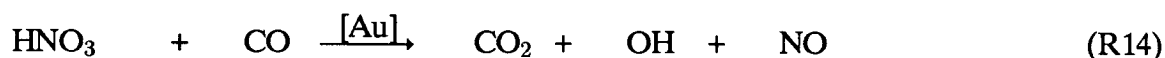
Da der $^2\text{B}_1$ -Zustand des NO_2 von Wasser stärker gelöscht wird, als von N_2 oder O_2 , führt ein hoher Wassergehalt der Probenluft zu einem Empfindlichkeitsverlust. Dies ist hier von besonderer Bedeutung, da durch die Probenanreicherung aus der Atmosphäre (vgl. 3.2) der Wassergehalt der Proben stark erhöht wird. Ein Wasserpartialdruck von 40 mbar (Sättigung bei 30°C) führt zu einer Empfindlichkeitseinbuße von 8.5%

Wirkungsweise des Goldkonverters

Die Reduktion oxidierter Stickstoffverbindungen zu NO an einer heißen Goldoberfläche in Gegenwart von Kohlenmonoxid wurde im Jahre 1983 von Bollinger et al.²⁶ näher untersucht. 1984 wurde ein mit einem Goldkonverter gekoppelter CLD für Messungen von NO_y in der Atmosphäre eingesetzt²⁷.

In Labortestreihen wurde gezeigt, daß NO₂, HNO₃, N₂O₅, Peroxiacetylnitrat(PAN) und n-Propylnitrat bei Temperaturen um 300°C und CO-Konzentrationen von 0.1 bis 0.3 % quantitativ zu Stickstoffmonoxid reduziert werden.

Der Mechanismus der Reduktion ist nicht bis ins Einzelne geklärt. Wahrscheinlich beruht die Konversion zunächst auf dem thermischen Zerfall der organischen Nitrate und Peroxinitrate in NO₂ oder HNO₃ und ein organisches Radikal. Die Salpetersäure und das NO₂ werden dann in einer Redoxreaktion mit CO zu Stickstoffmonoxid umgesetzt:



Bei allen oben zitierten Messungen wurden dünnwandige Rohre aus reinem Gold mit einem Innendurchmesser von 4 – 5 mm verwendet. Der Druck im Konverter betrug 1 atm.

Die zur quantitativen Reduktion benötigte Länge des Konverters hängt von der Flußrate der Probenluft sowie von den Diffusionskoeffizienten der Probensubstanzen ab und läßt sich nach der Gormley–Kennedy–Gleichung²⁸ berechnen. Auch für große Moleküle wie organische C₈–Nitrate ist bei Flußraten von einem Standardliter pro Minute eine Länge von 50 cm ausreichend. Die notwendige Länge des Konverters steigt etwa linear mit der Flußrate der Probenluft. Für die hier verwendete Flußrate von 30 ml/min (vgl.3.1.1) würde theoretisch ein Konverterrohr von 2 cm Länge ausreichen.

2.1.2. Aufbau des Detektorsystems

Chemolumineszenzdetektor

Als NO–Detektor wurde ein vorhandenes, für troposphärische NO_x–Messungen konstruiertes Gerät modifiziert.

Wie in Abb. 2.1 zu sehen, bestand es aus einer zylindrischen, auf der Multiplierseite sich konisch verjüngenden Reaktionskammer (maximaler Innendurchmesser 10 cm, Gesamtlänge 13 cm, Volumen 200 cm³). Für die Verwendung als gaschromatographischer Detektor wurde die Mischung des Meßgases mit dem Ozon/Sauerstoffgemisch erst in der Detektor-kammer mit Hilfe zweier Kapillaren unmittelbar vor dem Photomultiplier durchgeführt. Der Spalt zwischen Spiegel und Endflansch wirkte als laminare Drossel und gewährleistete eine gleichmäßige Strömung im Reaktionsvolumen.

Der Photomultiplier der Firma EMI (Kathodendurchmesser 24 mm, erweiterte Rotlichtempfindlichkeit S20) befand sich in einem durch einen zweistufigen Peltier–Kühler auf ca –10°C gekühlten Aluminiumgehäuse. Zur Abblockung von Strahlung unterhalb von 600 nm war vor der Photokathode ein Rotfilter angebracht.

Die Detektorsignale wurden mit einem Photonenzählssystem (Ortec) registriert und über einen Digital–Analog–Wandler auf einen Schreiber gegeben.

Ozonquelle

Es wurde ein vorhandener, nach dem Prinzip der stillen elektrischen Entladung arbeitender Ozonisator verwendet. Die Zelle bestand aus einem ca. 10 cm langen, doppelwandigen Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von ca. 2 cm. Die Wandstärke im Entladungsbe-reich war etwa 0.5 mm, der Abstand der Innenflächen betrug ca. 1 mm. Als Elektroden dienten exakt angepaßte Aluminiumrohre. In Verbindung mit nachgereinigtem O₂ lieferte dieser Ozonisator sehr sauberes Ozon, was zu einem niedrigen Untergrund führte.

Die Betriebsparameter des Ozonisators wurden zwecks Maximierung der Ozonausbeute bei

Sauerstoffflußraten zwischen 5 und 25 ml/min optimiert. Die Ozonkonzentration wurde UV-photometrisch bestimmt. Abb. 2.2 zeigt die Auftragung der Ozonkonzentration in % gegen die Flußrate in ml/min.

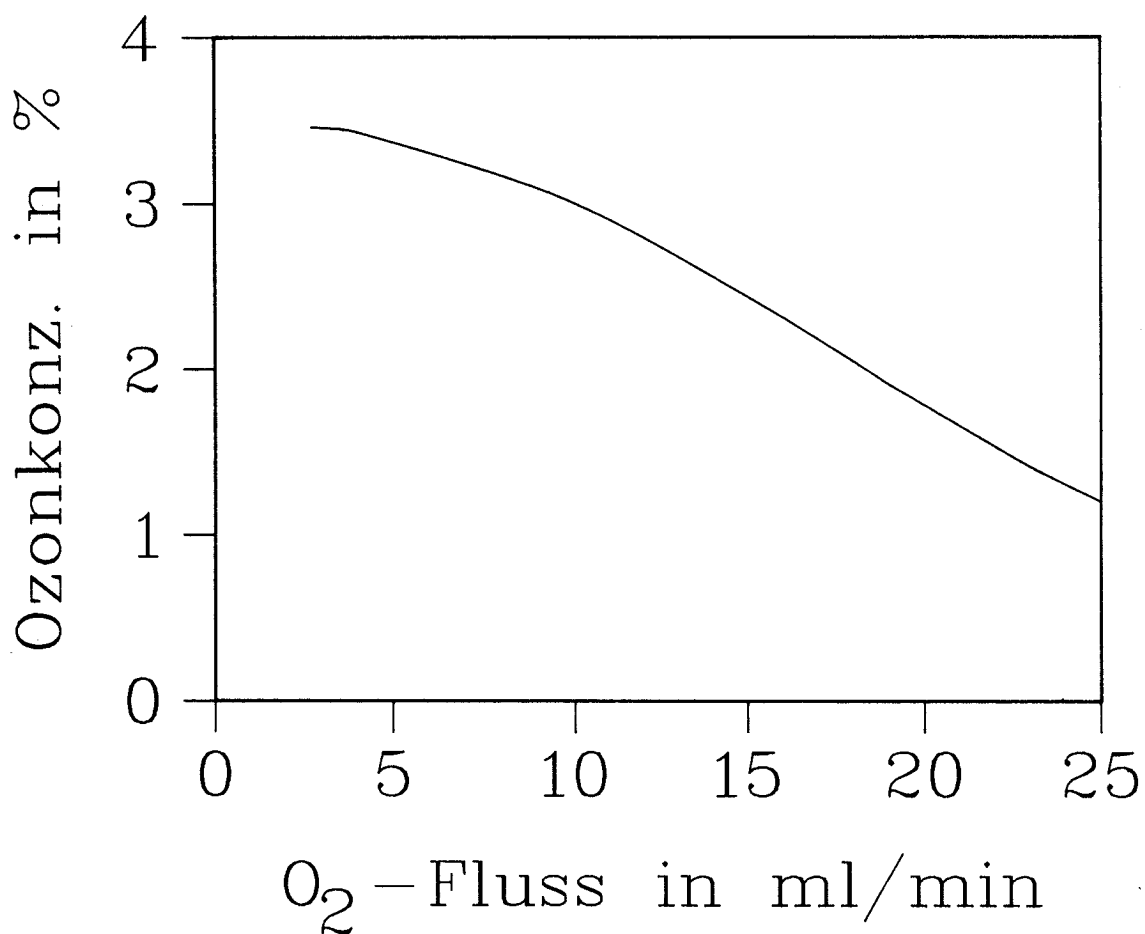


Abb. 2.2: Abhängigkeit der Ozonproduktionsrate vom Sauerstofffluß

Die Ozonkonzentration in % nimmt mit fallendem Fluß zu und erreicht unterhalb von 5 ml/min in eine Sättigung bei 3.5%

Goldkonverter

Abb. 2.3 zeigt eine Schnittzeichnung des Konverters. Er unterschied sich in einigen Punkten von dem von Fahey et al. verwendeten.

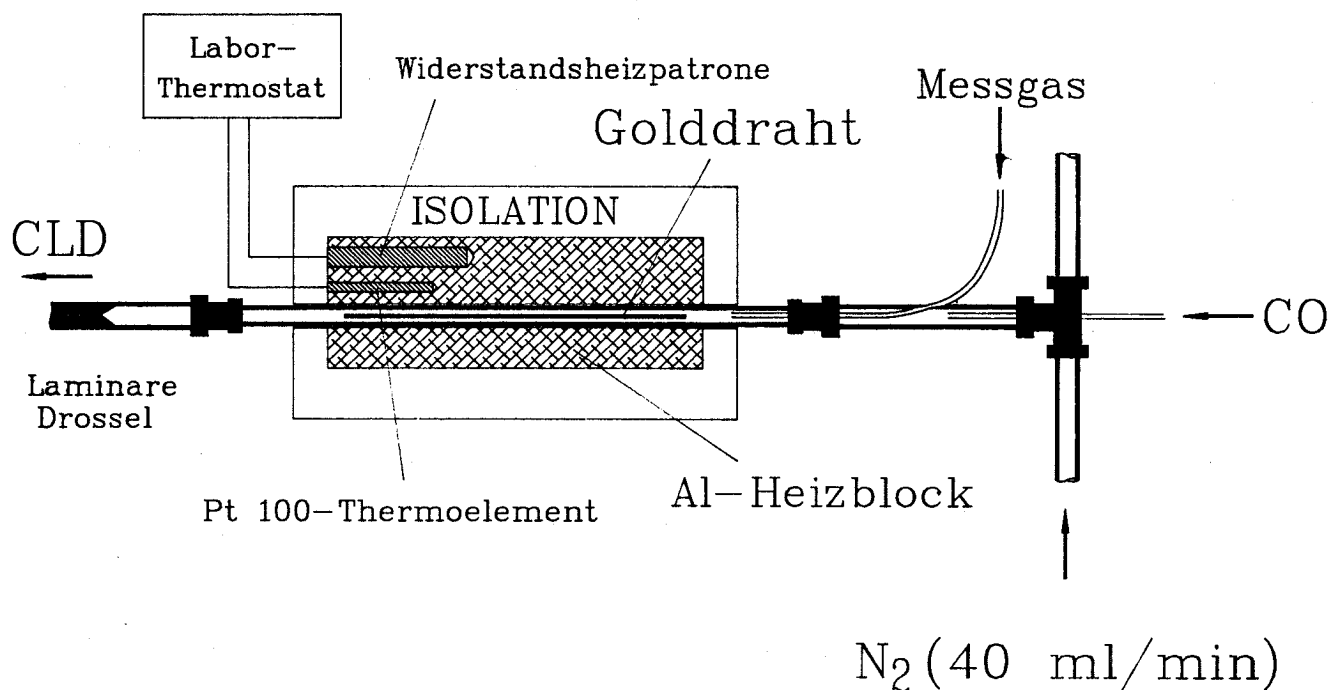


Abb. 2.3: Schnittzeichnung des Goldkonverters

In ein 16 cm langes Pyrexrohr (Innendurchmesser 2 mm) war mittig ein 10 cm langer Golddraht von 1 mm Durchmesser eingelegt. Das Pyrexrohr wurde durch einen 11 cm langen Aluminiumblock mit einer Widerstandsheizpatrone (220 V, 35 W) auf 310°C geheizt. Die Heizungsregelung erfolgte über einen Julabo-Laborthermostaten. Um Wärmeverluste nach außen zu minimieren, wurde der Heizblock mit ca. 20 mm Keramikwatte isoliert. Das Kohlenmonoxid wurde durch eine 1/16\"-PFA-Leitung unmittelbar vor dem Konverter zugegeben. Der Fluß wurde mit einer laminaren Drossel auf 0.03 ml/min geregelt, entsprechend einer CO-Konzentration im Konverter von ca. 1000 ppm. Der Vorteil dieses Konverters liegt in der besseren Dichtigkeit der Verschraubungen an den

kalten Glasenden und in einer gleichmäßigeren Temperaturverteilung im Konverterrohr (vgl. 3.1.2.).

Die in Abb. 2.3 gezeigte Anordnung gewährleistet eine relativ geringe Aufenthaltszeit (≈ 5 s) des Meßgases in den Verbindungsleitungen, da es durch ein 1/16"-Röhrchen von der Trennsäule direkt in das Konverterrohr strömt. Dies minimiert mögliche Wandeffekte und verbessert das zeitliche Ansprechverhalten auf Konzentrationsänderungen (vgl. 3.1.2.).

Der Gasfluß durch den Konverter betrug 30 ml/min (Detektorfluß, s. 3.1.1.). Da die hier verwendeten Trennsäulen (s. 3.2.) mit geringeren Trägergasflüssen betrieben wurden, wurde das Defizit, wie in Abb. 2.3 gezeigt, durch nachgereinigten Stickstoff ergänzt.

2.2. Gaschromatograph

Für die Messungen stand ein Gaschromatograph der Firma Intersmat (Mod. IGC 131) zur Verfügung. Das Gerät war mit einer Tieftemperatureinrichtung ausgerüstet, die es bei Verwendung von fl. N_2 als Kühlmittel erlaubte, den Säulenofen auf $-35^{\circ}C$ abzukühlen. Die eingebaute Programmierereinheit ließ Temperaturprogramme mit maximal drei Isothermen sowie zwei linearen Aufheizperioden zu. Die Aufheizrate war zwischen 0.2 und 15 $^{\circ}C/min$ Minute in Schritten von 0.2 $^{\circ}C/min$ einstellbar. Die Reproduzierbarkeit des Temperaturreglers lag im Bereich von 0 bis 150 $^{\circ}C$ bei $\pm 3^{\circ}C$, unterhalb von 0 $^{\circ}C$ bei $\pm 5^{\circ}C$.

Die zur Trennung verwendeten Weitrohrkapillarsäulen (vgl. Abschnitt 3.2.) wurden mit Hilfe von 1/16"-Verschraubungen aus Edelstahl (Swagelok) mit den Meßgasleitungen (1/16"-PFA-Rohr) verbunden. Die Säulenenden wurden mit Graphitferrules gedichtet und durch die Verschraubung in die Teflonleitungen eingeführt, um einen Kontakt der Substanzen mit Edelstahloberflächen (vgl. 3.1.2.) zu vermeiden.

2.3. Probenaufgabesystem

Die in der Atmosphäre erwarteten Konzentrationen von Salpetersäureestern liegen im Bereich zwischen einigen ppt und 0.1 ppb (siehe 4.5.). Die Nachweisgrenze des Detektors liegt bei etwa 5 ppb · ml Luft (s. 4.4). Daher muß bei der Probennahme eine Aufkonzentrierung der zu messenden Substanzen erfolgen. Dazu wurde ein kryogenes Anreicherungssystem verwendet, wie es vom Prinzip her bei Rudolph et al.²⁹ beschrieben ist. Abb 2.4 zeigt ein Schema der hier verwendeten Anordnung.

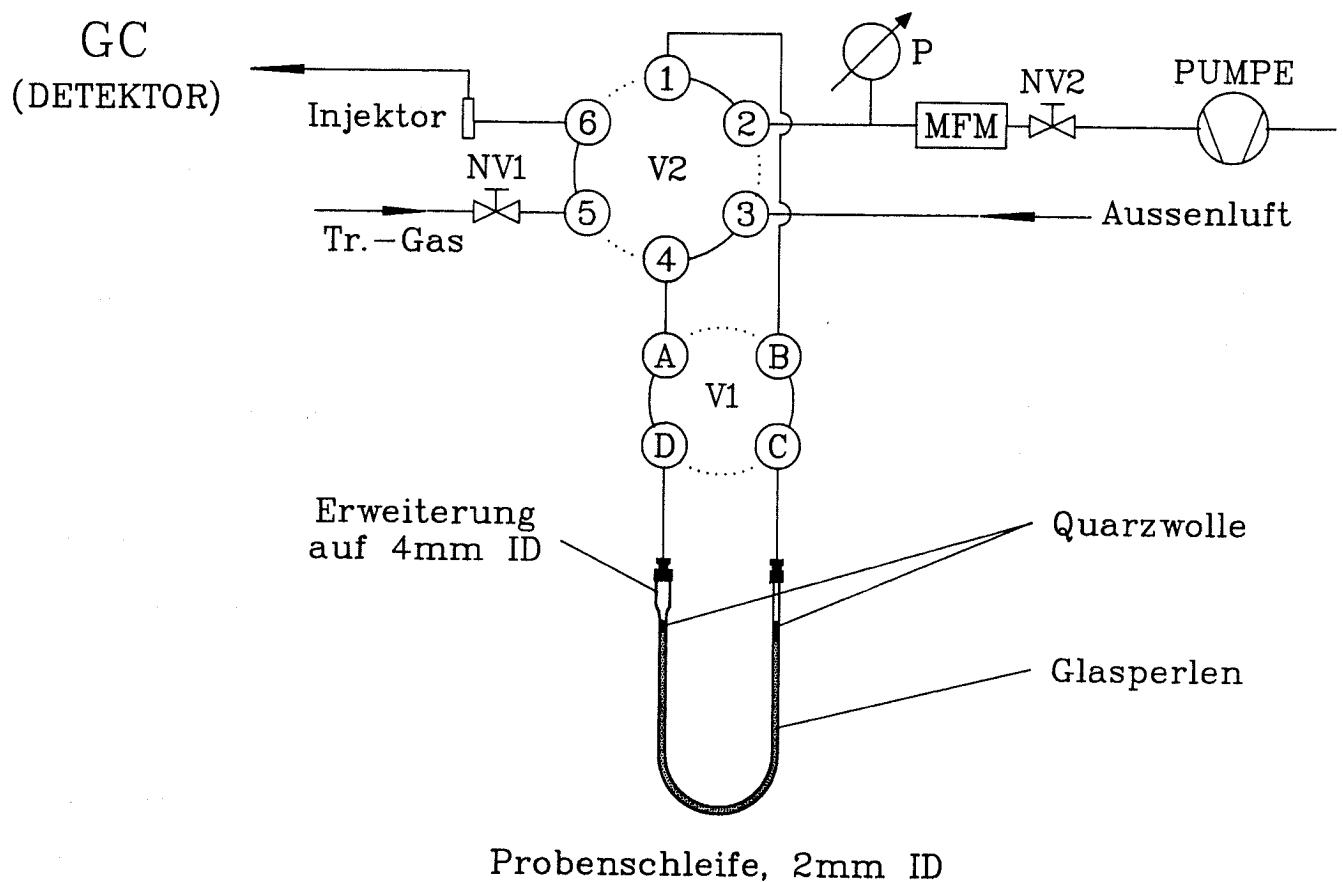


Abb. 2.4: Schemazeichnung des Probenanreicherungs- und Injektionssystems.

Die Probenschleife bestand aus einem U-förmigen Pyrexrohr (Innendurchmesser 2 mm),

welches bei einer Gesamtlänge von 25 cm auf der Einlaßseite für das Meßgas eine ca. 4 cm lange Erweiterung auf einen Innendurchmesser von 4 mm aufwies (vgl. 3.3.). Zur Erhöhung der Oberfläche wurde die Probenschleife, wie in der Zeichnung zu sehen, etwa zu 2/3 mit Glasperlen (400 μm Durchmesser) gefüllt. Alle Meßgas führenden Verbindungsleitungen bestanden aus 1/16"-PFA-Rohr, die Ansaugleitung aus Teflonrohr mit 6 mm Durchmesser. Alle Verbindungen wurden mit Verschraubungen aus PFA hergestellt. Lediglich die zwei Mehrwegeventile (Fa. Valco) bestanden aus Edelstahl.

Die in der Zeichnung dargestellte Ventilstellung (der Gasfluß erfolgt über die durch ausgezogene Linien verbundenen Ventileingänge) entspricht der Schaltung in der Anreicherungsphase, während der die Probenschleife etwa bis zur Höhe der Glasperlenpackung in flüssigen Stickstoff eintauchte. Die Trennsäule wurde dabei über die Ventileingänge 5 und 6 mit reinem Trägergas versorgt, dessen Flußrate über Nadelventil 1 eingestellt werden konnte.

Das in der Probenluft enthaltene Wasser kristallisierte bereits in der Erweiterung am Anfang der Probenschleife aus, was auch bei hoher Luftfeuchte eine Anreicherungs-menge von mehr als drei Standardlitern Luft zuließ, ohne daß die Probenschleife zufror.

Nach Abschluß der Anreicherungsphase wurde zunächst durch Schalten des 4-Wege-Ventils (V1) die Probenschleife geschlossen und durch Eintauchen in ein auf 55°C thermostatisiertes Wasserbad erwärmt. Nach etwa 90 s (s. 3.3.) wurde das 6-Wege-Ventil (V2) umgeschaltet und einige Sekunden später die Schleife durch Schalten von V1 geöffnet. Die während der Aufwärmphase wieder verdampften Spurengase wurden so zusammen mit einem Teil des Wassers mit dem Trägergasstrom auf die Trennsäule injiziert. Nach einer Minute Ausspülzeit wurde V1 erneut umgeschaltet. Damit wurde erreicht, daß zwar die Gesamtmenge der angereicherten Salpetersäureester auf die Säule gelangte, jedoch nur ein geringer Teil des Wassers (ca. 1–2 μl , vgl. 3.3.). Im Anschluß an die Probenaufgabe wurden V1 und V2 wieder in die Stellung für die Anreicherung gebracht. Die Probenschleife wurde noch ca. 5 min auf 55°C gehalten, um das in der Probenschleife verbliebene Wasser vollständig zu entfernen. Die hier verwendete Anordnung mit zwei Ventilen erlaubt die erneute Anreicherung schon während der Analyse der lertzten Probe.

Für Probeninjektionen mittels Gasspritzen, wie sie für einige Tests notwendig waren, (vgl. 3.2.) wurde in die Zuleitung zur Trennsäule ein Injektor aus Teflon installiert. Er wurde aus einer PFA-Verschraubung angefertigt. Eine Schnittzeichnung des Injektors ist in Abb 2.5 gezeigt.

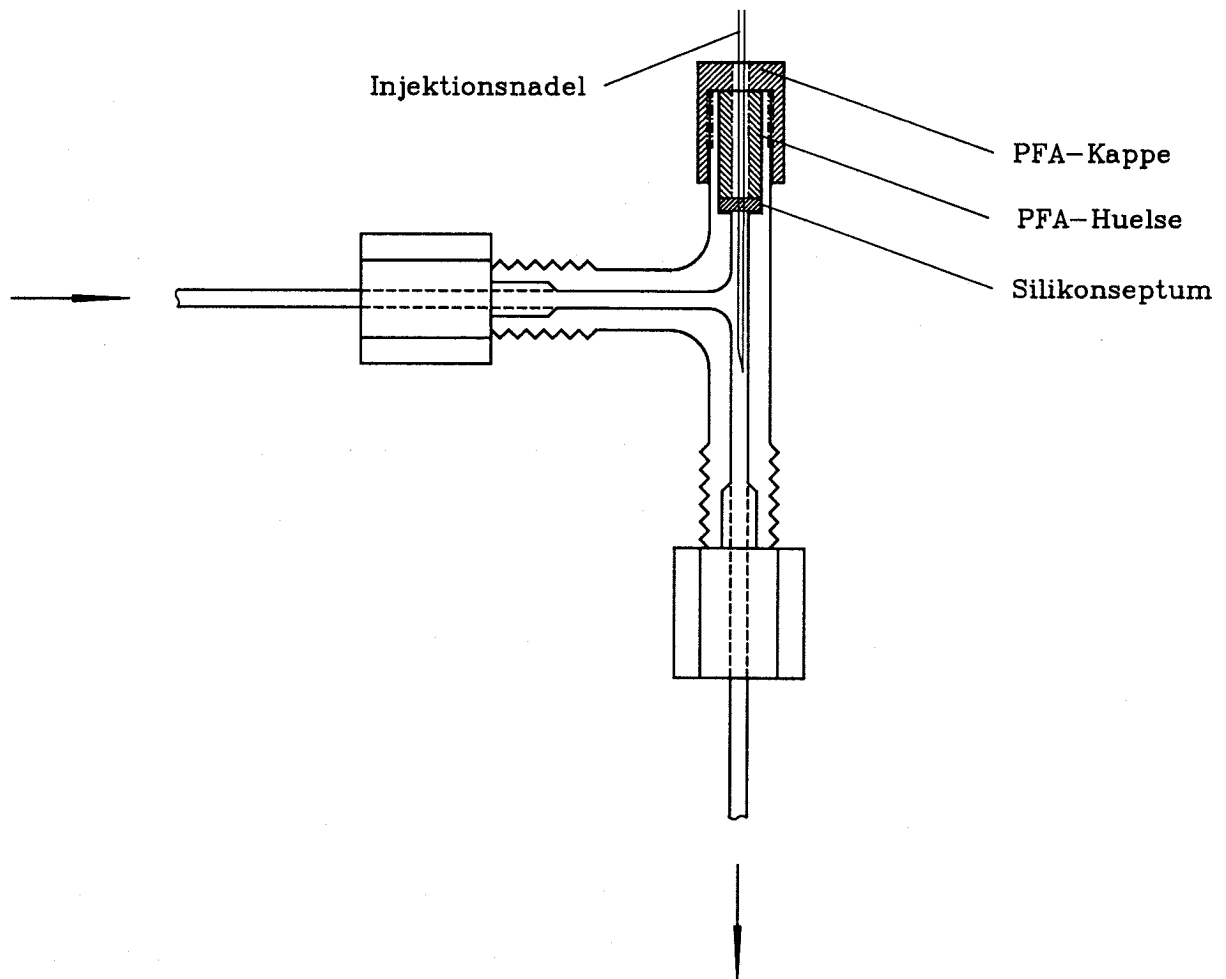


Abb. 2.5: Schnittzeichnung des Injektors

2.4. Testsubstanzen und Eichgase

Im folgenden sind die kommerziell erworbenen Testsubstanzen und Gase mit Herkunft und Reinheits- bzw. Konzentrationsangaben aufgelistet, außerdem wird die Synthese der selbst hergestellten Salpetersäureester beschrieben.

2.4.1. Testgasquellen

Als primärer Eichstandard für den CLD diene eine Mischung von (1.87 ± 0.03) ppm NO in Stickstoff der Firma Airco, USA. Die Mischung war mittels Gasphasentitration mit O_3 geeicht worden.

Für die Überprüfung des Konverterwirkungsgrades und des Ansprechverhaltens des Konverters auf Konzentrationsänderungen wurden Testgasquellen für NO_2 , HNO_3 und Isopropylnitrat benötigt. Für NO_2 wurde eine Prüfgasflasche der Fa. Messer-Griesheim (NO_2 in Stickstoff) verwendet. Die NO_2 -Konzentration wurde mit einem kommerziellen Chemolumineszenzmeßgerät (Scintrex) zu (20 ± 2) ppm bestimmt.

Als kontinuierliche Testgasquellen für HNO_3 und Isopropylnitrat wurden Permeationsröhrchen gebaut. Das Prinzip beruht auf der molekularen Permeation dieser Substanzen durch eine inerte Materialschicht, in diesem Falle Teflon. Durch ein Glasrohr von 6 mm Durchmesser und 10 cm Länge wurde ein 1/16"-PFA-Schlauch gezogen und beidseitig mit Teflonverschraubungen gedichtet. In den Zwischenraum zwischen PFA-Schlauch und Glasrohr wurde für die HNO_3 -Quelle eine Mischung aus zwei Dritteln H_2SO_4 konz. und einem Drittel hochkonzentrierter HNO_3 eingefüllt. Die Schwefelsäure dient zum Abfangen evtl. entstehender Nitroser Gase, welche ebenfalls durch die Teflonwand permeieren würden.

Aufgrund der nur sehr geringen Permeationsrate ($< 10^{16}$ Molek./min) reicht ein sehr geringer Gasfluß (> 1 ml/min) durch das Innere des Teflonrohres aus, um ein Anwachsen

der Konzentration der Substanz an der Innenwandung des PFA-Rohres zu verhindern. Die Permeationsrate hängt exponentiell von der Temperatur ab.

Die Permeationsrate des HNO_3 -Röhrchens wurde nach Absorption in Wasser photometrisch bestimmt (quantitative Reduktion an Cadmium und anschließende Nitritbestimmung nach Reaktion zu einem Azofarbstoff). Bei 0°C ergab sich eine Permeationsrate von $(1.54 \pm 0.05) \cdot 10^{15}$ Molek./min. Bei einem Fluß von 100 ml/min entspricht das einer HNO_3 -Konzentration von 240 ppb.

Das Permeationsrohr für Isopropylnitrat war identisch aufgebaut; es wurde mit der reinen Substanz gefüllt. Die Permeationsrate von Isopropylnitrat wurde nicht bestimmt, sie war für die mit dieser Testgasquelle durchgeführten Versuche zur Bestimmung der Ansprechzeit des Systems, (vgl. 3.1.2.) auch nicht von Bedeutung.

2.4.2. Salpetersäureester

Isopropylnitrat, Isobutylnitrat, 2-Ethylhexylnitrat sowie ein Isomerengemisch von Isoamylnitrat wurden von Aldrich Chemie bezogen. Die Reinheit der Substanzen wurde mit 97% angegeben. Mit Ausnahme des Isoamylnitrates wurden Identität und Reinheitsgrad mittels ^1H -NMR-Spektroskopie an einem Varian-90 MHz-Spektrometer überprüft. Die NMR-Spektren sind im Anschluß an den folgenden Abschnitt (Abb. 2.8–2.10) zusammen mit der Zuordnung der Signale gezeigt. Sie bestätigten den angegebenen Reinheitsgrad, da keine Fremdsignale beobachtet wurden.

Darstellung von Salpetersäureestern

2-Oktylnitrat

Die Synthese erfolgte durch Nitrierung von 2-Oktanol³⁰. In einem Rundkolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Rückflußkühler mit Gasableitung wurde eine Mischung aus je 50% hochkonzentrierter HNO_3 und konz. H_2SO_4 , versetzt mit einigen Gramm Harnstoff,

vorgelegt. Der Harnstoff bindet in der HNO_3 gelöste Stickoxide und die als Nebenprodukt der Synthese entstehende Salpetrige Säure, deren Anwesenheit zur Explosion der Reaktionsmischung führen kann. Unter starkem Rühren und Kühlung auf -10°C wurde der Alkohol vorsichtig zugetropft. Um einen möglichst hohen Umsetzungsgrad zu erreichen, wurde ein großer Säureüberschuß eingesetzt.

Bei der Durchführung der Reaktion ist vor allem darauf zu achten, daß die entstehende Reaktionswärme vollständig abgeführt wird, da sonst ebenfalls spontane Zersetzung auftreten kann.

Nach Abschluß der Reaktion wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt und der wasserunlösliche Salpetersäureester abgetrennt. Nach mehrmaligem Waschen mit verdünnter K_2CO_3 -Lösung und mit Wasser wurde der Ester über MgSO_4 getrocknet und anschließend im Wasserstrahlvakuum fraktioniert. Der Siedepunkt lag bei $90\text{--}95^\circ\text{C}$, 25 Torr (Lit³⁰: 76°C , 10 torr).

Eine Abtrennung von dem nur 6°C tiefer siedenden Alkohol gelang nicht vollständig, wie das ^1H -NMR-Spektrum in Abb. 2.6 zeigt. Die Fläche des dem Hydroxylproton des Alkohols zuzuordnenden Signals ergibt einen Restgehalt von ca. 20% 2-Oktanol. Da hierdurch jedoch keine Nachteile bei der späteren Verwendung als Testsubstanz für den Gaschromatographen erwartet wurden (der Detektor ist spezifisch für NO-haltige Substanzen), konnte auf eine nachträgliche Reinigung verzichtet werden.

2-Butylnitrat

Die Darstellung von 2-Butylnitrat erfolgte auf eine andere Weise, da die Stabilität der Salpetersäureester mit abnehmender Kettenlänge, bedingt durch den steigenden Sauerstoffanteil im Molekül, abnimmt. Die bei der Nitrierung freiwerdende Reaktionswärme macht eine explosionsartige Zersetzung bei den kurzkettigen Estern zunehmend wahrscheinlich.

Daher wurde das 2-Butylnitrat durch Umsetzung von Butylbromid mit Sibernitrat synthetisiert³⁰.

Diese Darstellungsweise hat neben der geringeren Exothermizität den Vorteil der leichteren Abtrennung des Esters von den Ausgangsprodukten. Sie ist jedoch relativ teuer.

In einem Rundkolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und Rückflußkühler mit Gasableitung wurde zu einer Lösung von AgNO_3 in Acetonitril bei -5 bis 0°C über zwei Stunden 0.9 Moläquivalente 2-Butylbromid zugetropft. Man ließ 16 Stunden bei Raumtemperatur und weitere zwei Stunden bei 60°C rühren und zog das Acetonitril im Wasserstrahlvakuum ab.

Die restliche Lösung wurde vom ausgefallenen Silberbromid abgetrennt und im Vakuum destilliert. Der Ester siedete bei 58°C , 75 Torr (Lit³⁰: 59°C , 80 Torr).

Das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 2.7) zeigt einen Reinheitsgrad $>97\%$.

Ein Syntheseversuch von Benzylnitrat durch Umsetzung von Benzylbromid mit AgNO_3 nach obiger Vorschrift mißlang, da sich das Benzylbromid während der Destillation zersetzte. Es trat deutlicher Salpetersäuregeruch auf, was auf eine Hydrolyse der Substanz hinwies. Obwohl die meisten Salpetersäureester nicht mit Wasser reagieren³⁰, ist eine Hydrolyse des Benzylnitrates mit der hohen Stabilität des Benzylkations erklärbar. Aus Zeitgründen wurde auf weitere Darstellungsversuche verzichtet.

Die Spektren von Isopropyl-, Isobutyl- und 2-Ethylhexylnitrat sind in Abb. 2.8–2.10 gezeigt. Sie weisen keine Fremdsignale auf, so daß der vom Hersteller angegebene Reinheitsgrad bestätigt wird.

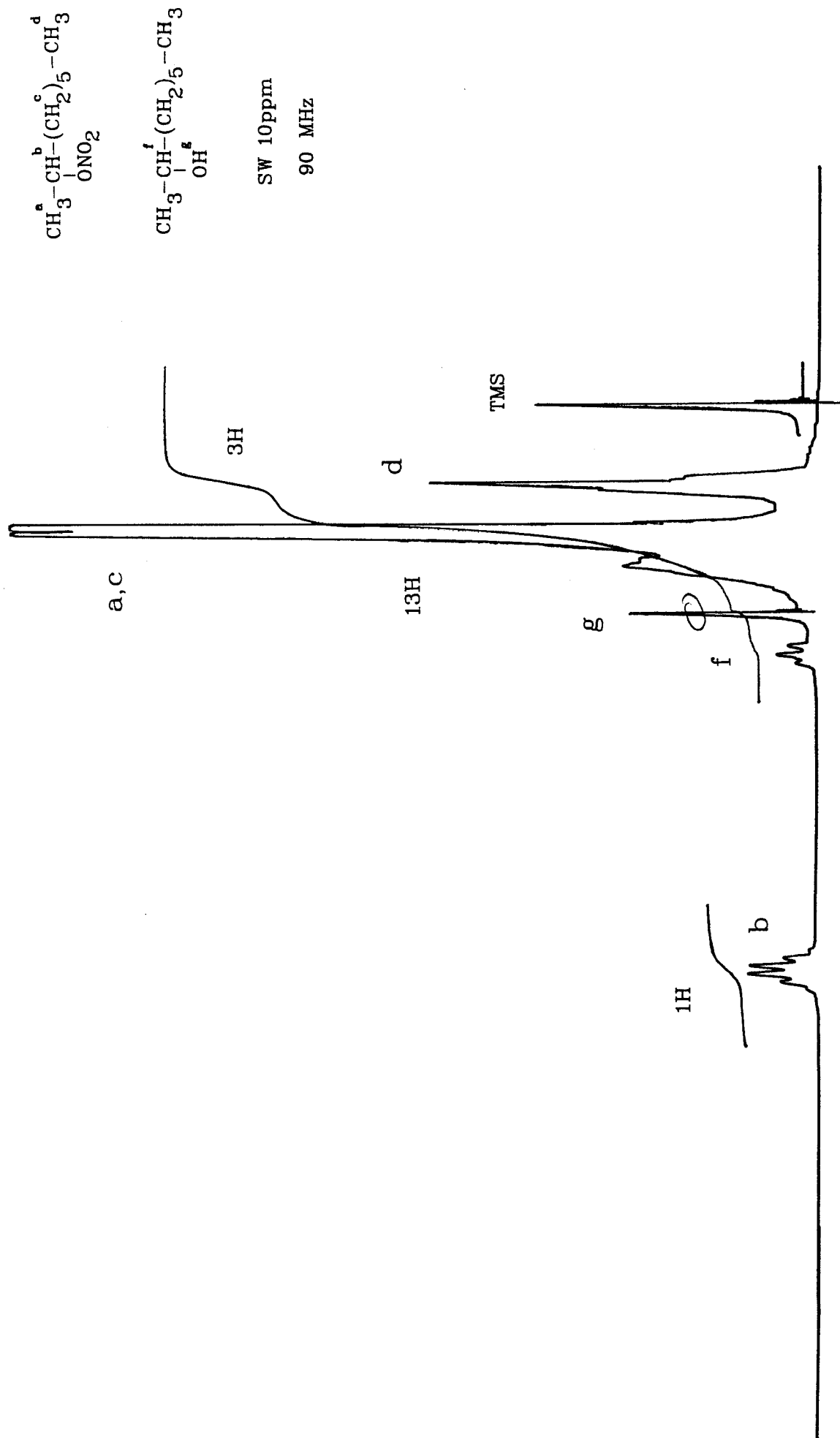


Abb. 2.6: ^1H -NMR-Spektrum von 2-Oktynitrat. Die verwendeten Abkürzungen bedeuten: SW = Scanbreite in ppm, TMS = Tetramethylsilan = 0 ppm



SW 10ppm
90 MHz

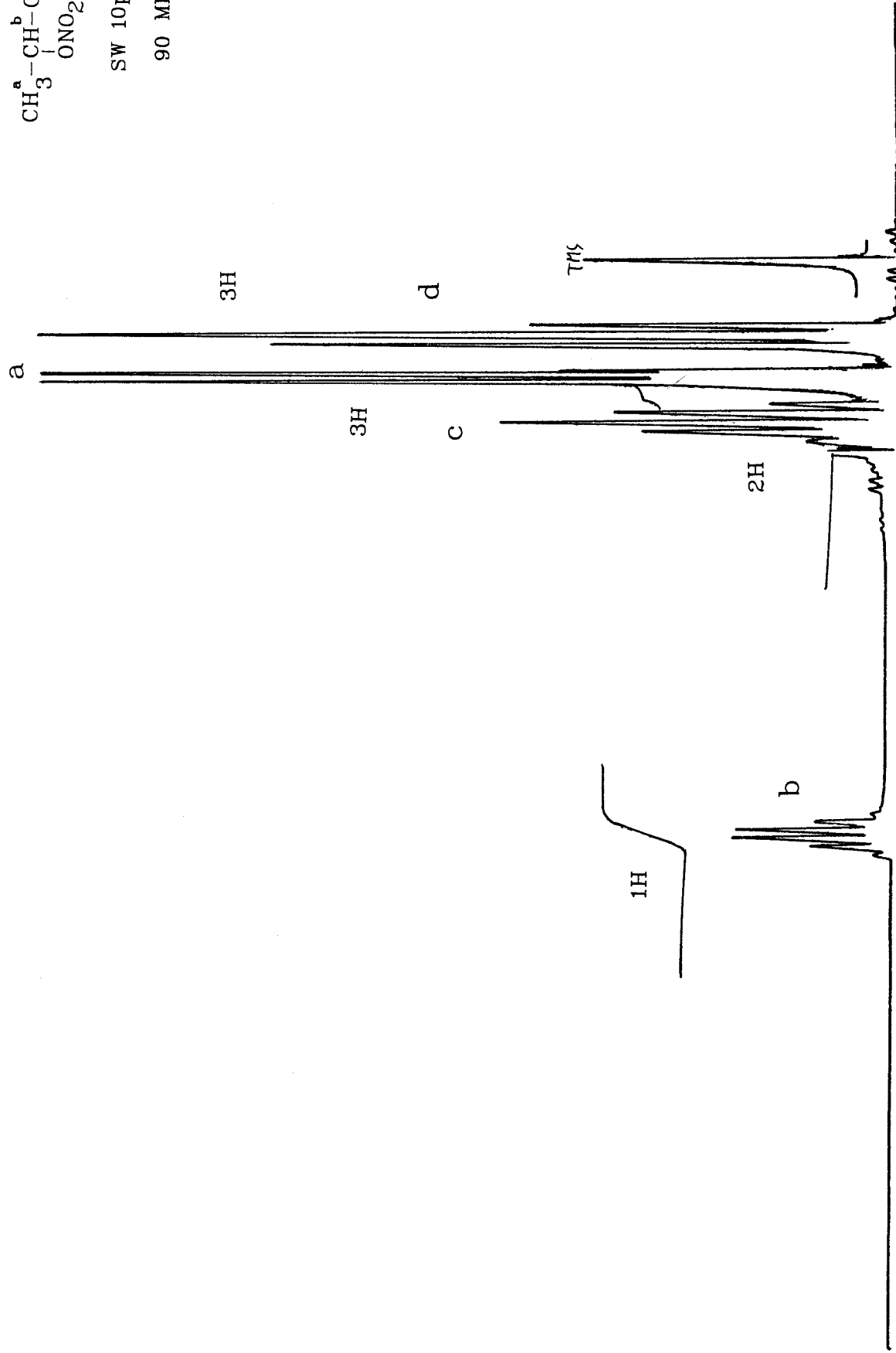


Abb. 2.7: ^1H -NMR-Spektrum von 2-Butylnitrat



SW 10ppm

90 MHz

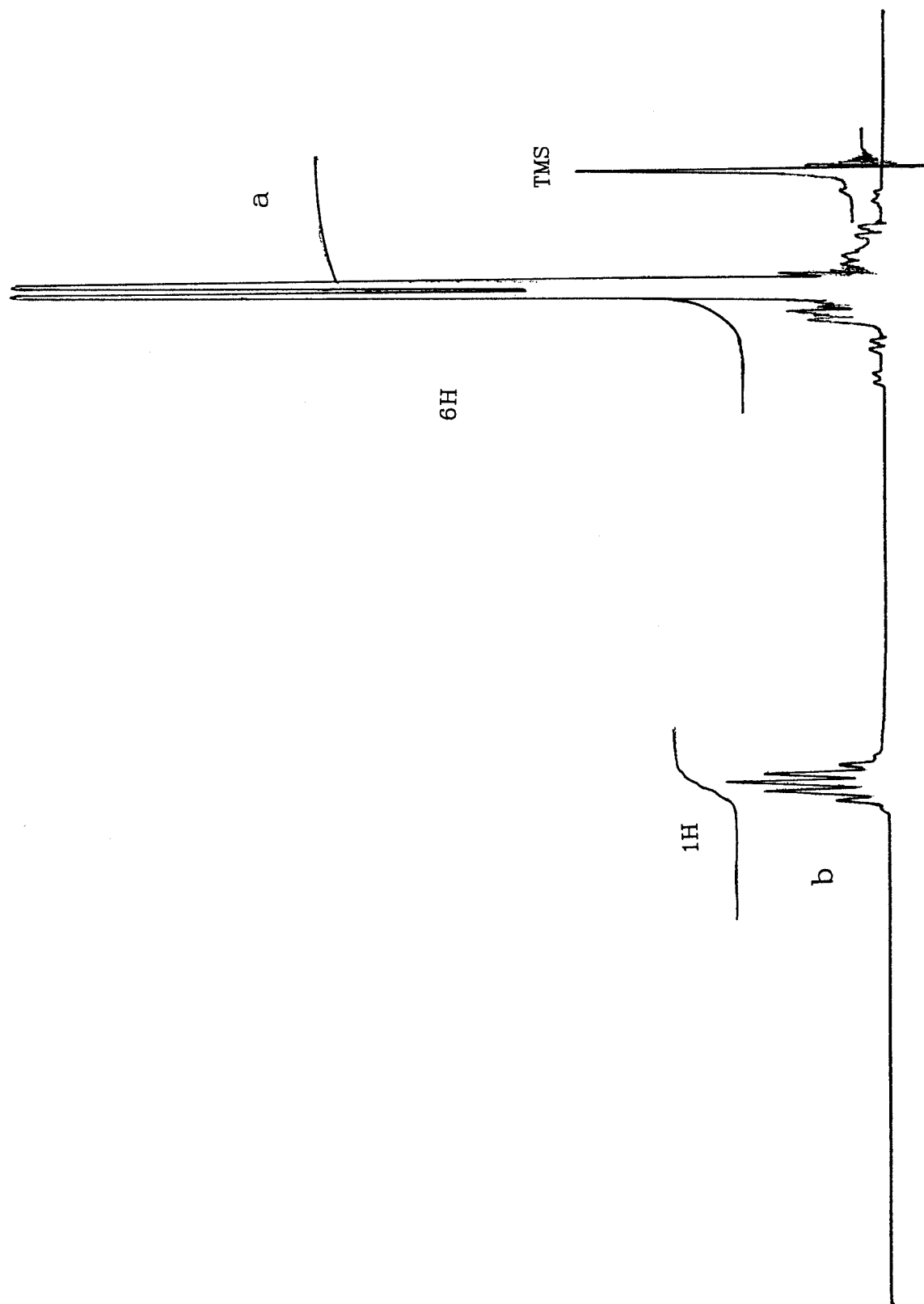


Abb: 2.8: ^1H -NMR-Spektrum von Isopropylnitrat

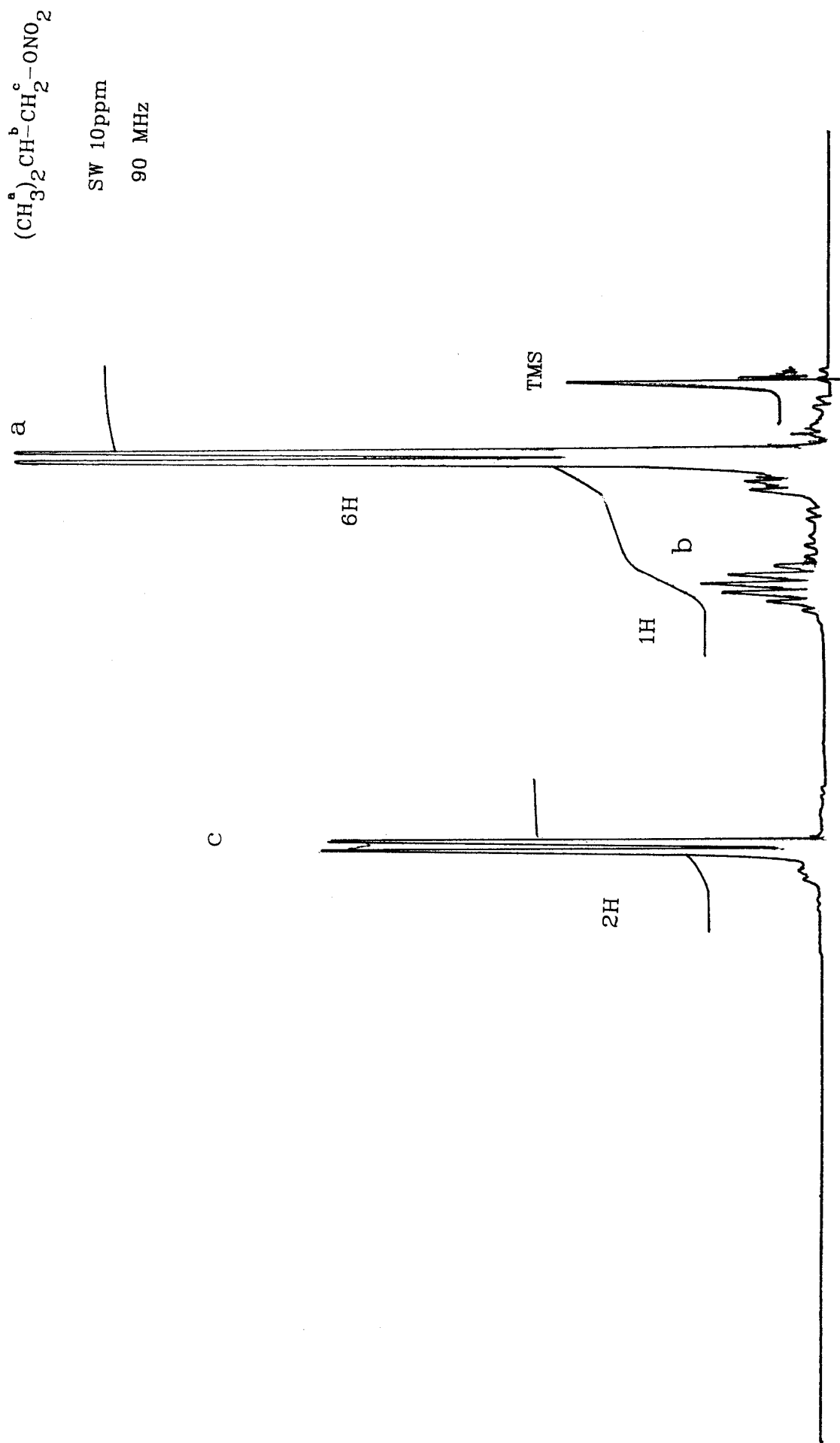


Abb: 2.9: ^1H -NMR-Spektrum von Isobutylnitrat

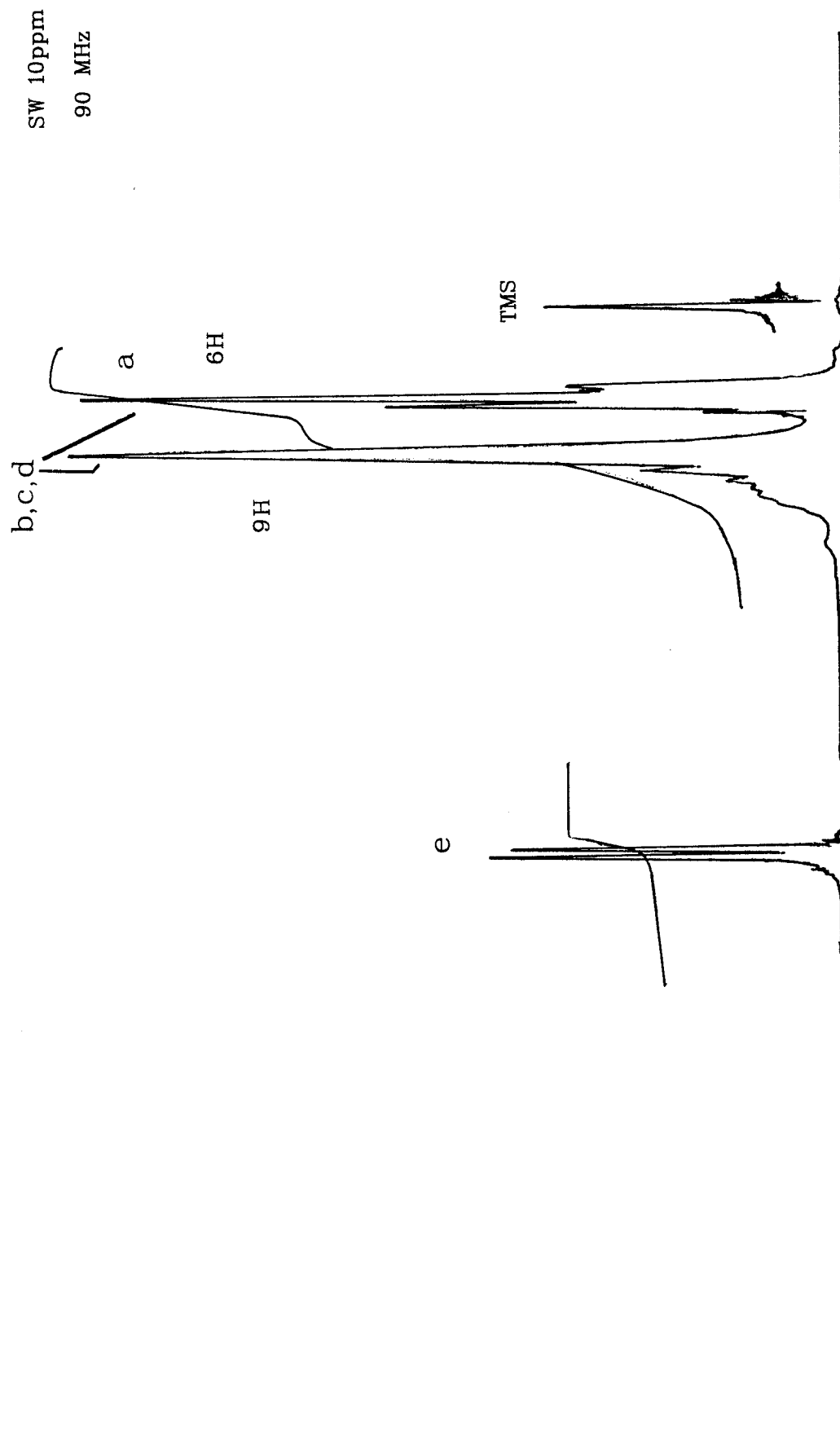
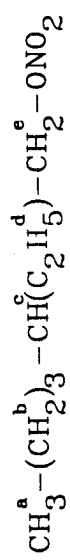


Abb: 2.10: ^1H -NMR-Spektrum von 2-Ethylhexylnitrat

3. Experimente

3.1. Optimierung des Detektorsystems

Für die Verwendung als gaschromatographischer Detektor wurden die folgenden Anpassungsschritte an die gegenüber kontinuierlichen Luftmessungen stark veränderten Betriebsbedingungen notwendig.

Der CLD mußte auf den sehr geringen Massenfluß der Probenluft (ca. 10 bis 50 ml/min STP) angepaßt und optimiert werden.

Das Ansprechverhalten des Konverters und des Detektors auf Konzentrationsänderungen muß deutlich schneller sein als es der Halbwertsbreite eines gaschromatographischen Peaks entspricht (< 10 s).

Die durchgeführten Optimierungsschritte für den CLD und den Goldkonverter in Verbindung mit dem Probengasleitungssystem sind unabhängig voneinander und werden im folgenden beschrieben.

3.1.1. NO-Detektor

Der hier verwendete Chemolumineszenzdetektor war für eine Massenflußrate von 1500 ml/min bei einem Druck in der Reaktionskammer von 50 mbar konstruiert worden. Der von einem Gaschromatographen gelieferte Trägergasfluß zwischen 1 und 50 ml/min (vgl. Tab 3.1) ist demgegenüber sehr gering. Wie in Kapitel 2.1.1. abgeleitet, ist die Empfindlichkeit proportional dem Volumenfluß durch den Detektor (vgl. Gl. 9), solange der Druck größer als 0.5 mbar ist und die Ozonkonzentration ausreicht, um Reaktion 10/11 fast vollständig im Detektorvolumen ablaufen zu lassen. Deshalb wurde der Druck in der Reaktionszelle auf 1 mbar gesenkt, so daß bei einem Massenfluß von 30 ml/min derselbe Volumenfluß erreicht wurde, wie unter obigen Bedingungen. Ein Massenfluß von 30 ml/min erlaubt den Betrieb von Kapillarsäulen sowie von gepackten Trennsäulen mit kleinem Innendurchmesser (vgl. Abschnitt 3.2.). Durch diese Maßnahme wurde erreicht,

daß die Empfindlichkeit bei dem geringen Fluß des Gaschromatographen praktisch gleich war wie unter den Bedingungen bei einem Massenfluß von 1500 ml/min.

Der optimale Durchfluß des Ozonisators wurde aus der Ozonproduktionsrate (vgl. Abb. 2.2) zu 10 ml/min STP berechnet. Dieser Fluß ist nicht mehr vernachlässigbar gegenüber dem Gesamtfluß durch den Detektor. Er führt zu einer Verdünnung und somit zu einer Empfindlichkeitseinbuße.

Die Flußbegrenzung für den CLD wurde mit Hilfe einer laminaren Drossel in Form einer 21 cm langen Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0.2 mm, die zwischen Goldkonverter und Detektor eingebaut war, erreicht. Es wurde eine Drehschieberpumpe der Fa. Pfeiffer (Nennsaugleistung 12 m³/h) mit vorgeschalteter Molsiebpatrone verwendet. Mit dieser Pumpe wurde ein Druck in der Reaktionskammer von 1 mbar erreicht. Zwischen CLD und Pumpe wurde ein thermischer Ozonzerstörer eingebaut, um Polymerisation des Pumpenöls unter Einwirkung von Ozon zu verhindern. Er bestand aus einem Gegenstromwärmeaustauscher, dessen heißes Ende durch eine Heizwicklung auf 320°C gehalten wurde.

Die Empfindlichkeit des NO-Detektors wurde mit einem Kalibriergasgemisch ([1.87±0.05] ppm NO in N₂, Airco) bestimmt. Sie lag unter den oben beschriebenen Bedingungen bei 130 Ips/ppb¹. Dies ist vergleichbar mit der früher erreichten Empfindlichkeit unter Feldmeßbedingungen.

Bei den geringen Trägergasflußraten von ca. 10 ml/min, wie sie für die in Kapitel 3.2. beschriebenen, hier verwendeten Weitrohrkapillarsäulen ausreichen, ließe sich noch eine Empfindlichkeitssteigerung um einen Faktor 2 durch Absenken des Gesamtdetektorflusses auf 20 ml/min bei einem Druck von 0.5 mbar in der Reaktionskammer erreichen. Da der Volumenfluß im Detektor dabei nicht verändert wird, bleibt auch die Ozonflußrate weiterhin 10 ml/min. Die Empfindlichkeitssteigerung ergibt sich aus der um einen Faktor 2 geringeren Verdünnung des Trägergasflusses im Detektor.

¹): Ips = Impulse pro Sekunde

3.1.2. Optimierung des Goldkonverters, Ansprechverhalten

Bei der kontinuierlichen Messung von NO_y^{27} werden der Goldkonverter sowie alle Probengasleitungen ständig von der Probenluft durchströmt. Nach einer kurzen Anlaufphase stellt sich somit ein Gleichgewicht mit den Wandungen ein. Da Konzentrationsschwankungen um Größenordnungen innerhalb weniger Sekunden nicht auftreten, spielt Wandabsorption nur eine untergeordnete Rolle.

Bei der Verwendung als gaschromatographischer Detektor werden Konverter und Zuleitungen die meiste Zeit von hochreinem Trägergas durchströmt. Während der Analyse treten dann Konzentrationspeaks mit einer typischen Halbwertsbreite von 10 bis 100 Sekunden auf (siehe 3.2.). Die Ansprechzeit des Systems muß nun kürzer sein, als die Anstiegszeit der einzelnen Peaks. Letztere wird durch Diffusion der Substanzen im Trägergas während des Durchgangs durch die Trennsäule bestimmt und liegt je nach Retentionszeit der Substanzen ebenfalls zwischen 5 und 100 s (vgl. 3.2.).

Als Ansprechzeit wird hier die Zeit definiert, in der das Detektorsignal 95% des Endwertes erreicht.

Zur Optimierung des Ansprechverhaltens wurde ein vereinfachter Meßaufbau ohne Gaschromatograph verwendet, wie er in Abb. 3.1. dargestellt ist.

Es wurden Tests mit NO , NO_2 , HNO_3 und Isopropylnitrat durchgeführt. Als Testgasquellen dienten für NO und NO_2 Testgasgemische, im Falle von HNO_3 und Isopropylnitrat wurden selbstgebaute Teflon-Permeationsröhrchen verwendet (siehe Abschnitt 2.4).

Mit dem in Abb. 3.1 gezeigten Aufbau konnten nahezu rechteckförmige Konzentrationsprofile erzeugt werden. In Stellung "Aus" des Dreiwegeventils wurde das Testgas mit Hilfe einer Membranpumpe abgesaugt. Der abgesaugte Fluß wurde dazu mit dem Nadelventil 2 so geregelt, daß er etwa 10% höher als der Fluß des Testgases lag. Damit wurde eine Rückdiffusion von Testgas in die Konverterzuleitung verhindert. Zur Simulation eines Peaks wurde das Dreiwegeventil für etwa 20 bis 50 Sekunden umgeschaltet. Die Anstiegszeit der Konzentration durch die Diffusion in der

Detektorzuleitung war < 1 s, also deutlich unterhalb der bei Chromatogrammen beobachteten Anstiegszeiten (vgl. 3.2.).

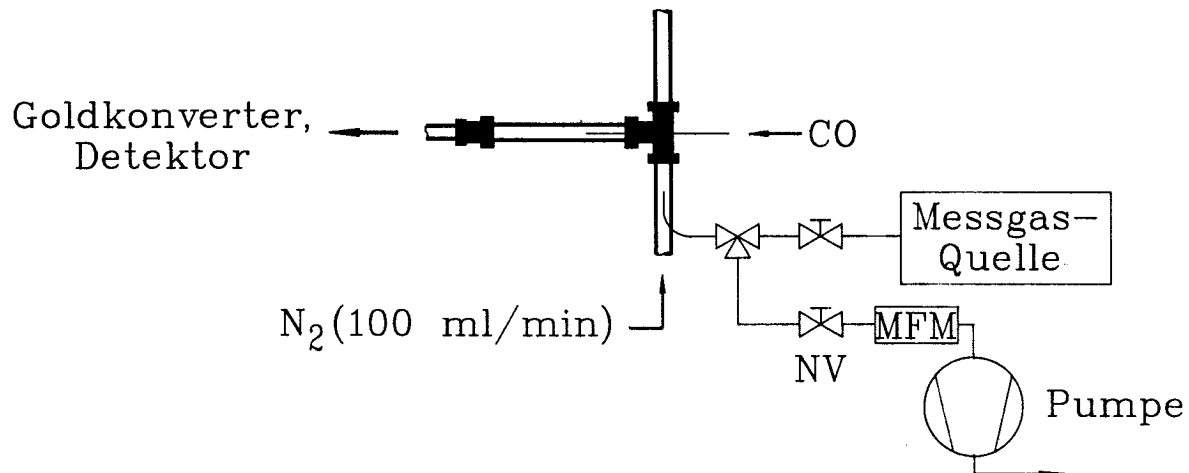


Abb 3.1: Testaufbau zur Messung des Ansprechverhaltens.

Es zeigte sich während dieser Testreihen, daß die Verwendung von Edelstahlleitungen und -verschraubungen, auch zwischen Konverter und Reaktionsvolumen, vermieden werden muß, da sonst durch Absorption von NO an an den Metalloberflächen Verzögerungen auftreten.

Alle Meßgas führenden Leitungen bis zum Konverter bestanden daher aus 1/16"-Rohr aus PFA mit einem Innendurchmesser von 1 mm. Der relativ geringe Leitungsquerschnitt bewirkt eine kurze Aufenthaltszeit des Meßgases bei gleichzeitig geringer Oberfläche. Bei allen durchgeführten Tests wurde eine CO-Flußrate von 0.03 ml/min und eine Konvertertemperatur von 310 °C eingestellt.

Zunächst wurden Tests mit einem Konverter ähnlich dem von Fahey et al.²⁷ verwendeten System (Goldrohr, Durchm. 6 mm, Länge 10 mm) durchgeführt. Es traten jedoch

nach einigen Aufheiz- und Abkühlzyklen Undichtigkeiten an den Edelstahlverschraubungen auf, außerdem wurde eine sehr lange Ansprechzeit (z.B. > 1 min für NO_2) und ein Memoryeffekt nach Abschalten der Testgaszufuhr beobachtet.

Deshalb wurde der in Abschnitt 2.1.2. beschriebene Konverter (Pyrexrohr mit eingezogenem Golddraht) gebaut und getestet. Er wies einen erheblich günstigeren Temperaturverlauf auf, wie eine Gegenüberstellung in Abb. 3.2 zeigt. Die Temperatur an den Enden des Pyrexrohres betrug nur noch etwa 80°C , so daß PFA-Verschraubungen verwendet werden konnten. Dadurch wurde ein Kontakt des Meßgases mit Edelstahloberflächen vermieden. Außerdem traten keine Dichtigkeitsprobleme mehr auf.

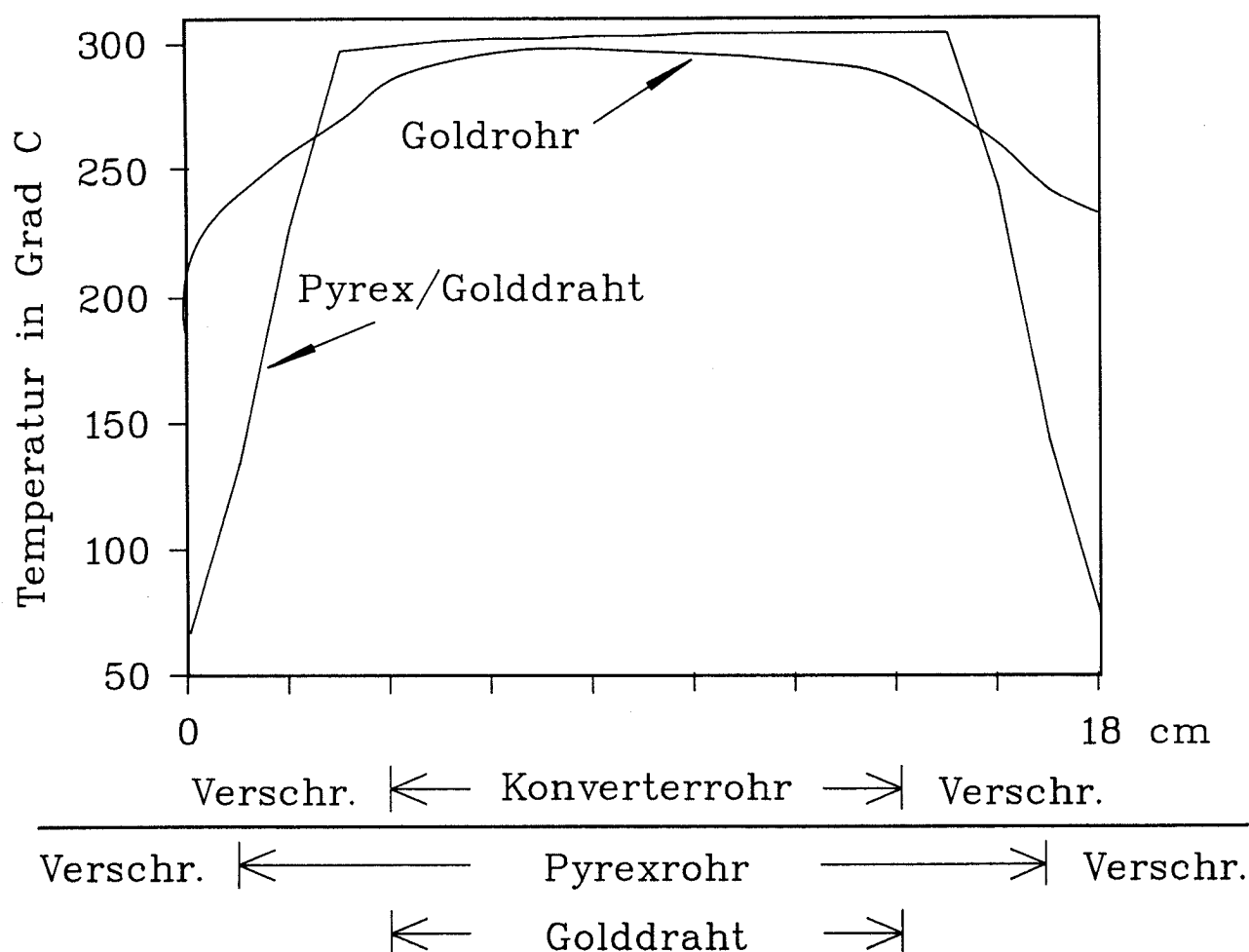


Abb. 3.2: Temperaturprofile der beiden getesteten Konverter.

Unter gleichen Betriebsbedingungen wie für das Goldrohr, d.h. 310 °C, Durchflußrate 30 ml/min, Normaldruck, wurden mit dem Pyrex/Gold-Konverter wesentlich kürzere Ansprechzeiten erreicht. Sie lagen für NO unter 5 s, für NO₂ und Isopropylnitrat unter 10 s. Im Falle von HNO₃ lag die Ansprechzeit bei etwa 20 s, was darauf zurückzuführen ist, daß Salpetersäure auch eine starke Wechselwirkung mit Teflon- und Glasoberflächen aufweist.

Die Konversionseffizienz des Konverters wurde nur für NO₂ und Salpetersäure bestimmt und lag bei (100±5)%. Für die Salpetersäureester konnte wegen der fehlenden Absoluteichung des Permeationsrohres die Konversionseffizienz nicht bestimmt werden. Da die Salpetersäureester jedoch bei einer Temperatur von 310°C instantan zerfallen, sollten sie sich wie NO₂ verhalten. Die Ergebnisse von Fahey et al. zeigen, daß unter Bedingungen, die zur quantitativen Konversion von HNO₃ führen, stets auch alle anderen Verbindungen wie PAN, PPN, NPN, etc. bereits vollständig in NO umgewandelt werden. Somit kann für die Salpetersäureester ebenfalls ein Konversionsfaktor von 100% angenommen werden.

3.2. Untersuchungen zur gaschromatographischen Trennung von Salpetersäureestern und NO₂

In der analytischen Gaschromatographie werden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Arten von Trennsäulen verwendet; sie unterscheiden sich in Trägergasfluß, Trennleistung und maximal möglicher Substanzmenge.

Kapillarsäulen weisen eine wesentlich höhere Trennleistung als gepackte Säulen auf, was zu einer kürzeren Analysenzeit und aufgrund schmalerer Signale zu einer niedrigeren Nachweisgrenze führt (vgl. 4.4.). Aufgrund der geringeren Menge an stationärer Phase ist die Kapazität von Kapillarsäulen geringer, was hier aber nur bezüglich des Wassers eine Rolle spielen könnte. Außerdem werden Kapillarsäulen gegenüber gepackten Säulen mit geringeren Trägergasflüssen betrieben.

Säulentyp	Trägergasfluß in ml/min
Kapillarsäulen:	
i-Durchm. 0.23 mm	1 bis 5
i-Durchm. 0.32 mm	2 bis 10
i-Durchm. 0.53 mm	5 bis 15
Gepackte Säulen:	
i-Durchm. 0.8 bis 4 mm	10 bis 50

Tab. 3.1: Säulenarten und übliche Trägergasflußraten.

Als Kompromiß wurden für die im folgenden beschriebenen Experimente Weitrohrkapillarsäulen (Innendurchmesser 0.53 mm) verwendet, da bei vergleichbarer Trennleistung mit einem wesentlich höheren Trägergasfluß als mit Kapillarsäulen geringeren Durchmessers gearbeitet werden kann. Dies erleichtert die Anpassung an den CLD und erhöht die Ausspülgeschwindigkeit der Probenschleife, was für die Probenaufgabe wichtig ist. Eine längere Ausspülzeit würde die gaschromatographischen Signale, zumindest bei Säulen, auf denen keine Zwischenfokussierung möglich ist, deutlich verbreitern.

Stationäre Phasen

Über die gaschromatographische Trennung von Salpetersäureestern ist in der Literatur nur sehr wenig berichtet worden. Ein Hinweis ergibt sich bei Paraskevopoulos und Cvetanovic³¹, die unter anderem Trennung von Nitroverbindungen, Salpetrig- und Salpetersäureestern (Kettenlängen C₁ bis C₄) auf einer 100 m-Kapillarsäule mit Dinonylphthalat als stationärer Phase untersuchten. Die Retentionszeiten wurden relativ zu der von Benzol ermittelt und lagen wahrscheinlich deutlich über zwei Stunden (für C₄). Die Trennung der einzelnen Verbindungen war unter diesen Bedingungen sehr gut.

Da die Analyse hier auch höhere Salpetersäureester mit Kettenlängen bis C₈ einschließen sollte, wurde in Anlehnung an die Ergebnisse von Paraskevopoulos et al. zunächst eine 25 m– Weitrohrkapillarsäule mit einer CP–Sil 19 CB–Belegung (chemisch gebunden) ausgewählt. Die stationäre Phase besteht aus einem zu 19% mit Vinyl– und zu 1% mit Phenylgruppen substituierten Methylsilikon. Sie besitzt den gleichen Polaritätsindex wie Dinonylphthalat, ist jedoch sehr viel inerte und, was für die Analyse von atmosphärischen Proben sehr wichtig ist, nicht sauerstoffempfindlich. Außerdem ist die Phase laut Hersteller wasserunempfindlich.

Um eine Verkürzung der Analysenzeiten zu erreichen, wurde eine Länge von 25 m gewählt. Weitere Tests wurden mit einer Säule derselben Belegung und 5 m Länge sowie einer 10 m langen Säule mit einer unpolaren Belegung aus reinem Methylsilikon (OV–1 CB, 0% Polarität) durchgeführt. Schließlich wurde noch eine 10 m–Säule mit einer 60% polaren stationären Phase (FFAP) getestet, um zu untersuchen, ob mit dieser relativ stark polaren Phase eine Trennung der Isomeren zu erreichen war.

Im folgenden sind die einzelnen Säulen mit ihren charakteristischen Daten aufgelistet:

1. FS–WCOT CP–Sil 19–CB 2.0/25 m·0.53i der Firma Chrompack, Müllheim
Länge 25 m, Belegung 19% polar, Filmdicke 2.0 µm, Phase chemisch gebunden
2. wie 1., nur Länge 5 m
3. FS–WCOT OV 1–CB 5.0/10 m·0.53i der Firma Macherey–Nagel, Düren
Länge 10 m, Belegung unpolar, Filmdicke 5.0 µm, Phase chemisch gebunden
4. FS–WCOT FFAP 2.0/10 m·0.53i der Firma Macherey–Nagel, Düren
Länge 10 m, Belegung 60% polar, Filmdicke 2.0 µm, Phase chemisch gebunden.

Die Beurteilung der verwendeten Säulen für die hier angestrebten Analysen wurde gemäß folgendem Schema vorgenommen:

a) Reproduzierbarkeit und Richtigkeit

Diese Standardanforderungen werden an alle Analysenverfahren gestellt. Im Falle der Gaschromatographie werden vor allem reproduzierbare Retentionszeiten gefordert. Weiterhin sollten keine Substanzverluste während der Analyse, z.B. durch Reaktion der Luftbestandteile mit der stationären Phase, auftreten.

b) Wasserverträglichkeit

Bei der kryogenen Probennahme aus der Atmosphäre (vgl. 3.3.) wird der gesamte Wassergehalt der angereicherten Luftmenge mit ausgefroren. Für eine typische Probenmenge von drei Litern Luft (vgl. 4.2.) fallen dabei, je nach Temperatur und relativer Luftfeuchte, im Prinzip Wassermengen von bis zu 100 μl (im flüssigen Zustand) an. In der Praxis ist die davon auf die Säule gelangende Menge allerdings deutlich geringer (1 bis 2 μl , vgl. 3.3.). Es ist jedoch wichtig, daß die verwendeten stationären Phasen nicht mit Wasser reagieren oder in Gegenwart von Wasser ihre Trenneigenschaften ändern.

c) Trennleistung und Isomerentrennung

Eines der wichtigsten Auswahlkriterien ist die Trennleistung der Säule in Bezug auf die Salpetersäureester selbst. Dabei ist auch die Separation der einzelnen Isomeren von Interesse, da die Bildungsraten der Salpetersäureester aus isomeren Peroxiradikalen oft stark variieren (vgl. 1.). Die Trennung der Salpetersäureester von anderen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, etc. ist von untergeordneter Bedeutung, da, wie in 2.1.1. beschrieben, ein für NO-haltige Substanzen selektiver

Detektor verwendet wird. Besonders wichtig ist dagegen eine gute Trennung der Salpetersäureester von NO_2 . Die Salpetersäureesterkonzentrationen in belasteten Gebieten werden im Bereich von einigen ppt bis hin zu 0.1 ppb erwartet (s. 4.5.). Das ist 50 bis 1000 mal weniger als die typischen NO_2 -Konzentrationen unter gleichen Bedingungen (5–100 ppb). Daher würde ein sehr breites NO_2 -Signal mit ausgeprägtem "Tailing" möglicherweise einige Signale von Salpetersäureestern maskieren. Andererseits ist im Falle einer guten Separation von NO_2 die simultane Bestimmung von NO_2 selbst in der Probenluft möglich. Eine Störung der Analyse durch Nitroverbindungen ist nicht zu erwarten, da es keinen Bildungsmechanismus für diese Verbindungen in der Atmosphäre gibt und sie so allenfalls am Emissionsort (evtl. chem. Industrie) registriert werden könnten.

d) Analysenzeit

Eine kurze Analysenzeit ist in zweierlei Hinsicht von Bedeutung. Kurze Retentionszeiten führen zu schmalen Signalen, die wiederum zu einer hohen Empfindlichkeit und damit zu einer niedrigen Nachweisgrenze führen (vgl. 4.4.). Außerdem ist eine schnelle Analysenfolge erwünscht, um z.B. Tagesgänge oder meteorologisch bedingte, rasche Änderungen der Salpetersäureesterkonzentrationen auflösen zu können. Die Zeitauflösung bei der Bestimmung der RO_2 -Radikale, also der direkten Vorläufer der Salpetersäureester in der Atmosphäre, beträgt 30 min³². Somit ist auch für die Analyse der Salpetersäureester eine Zeitauflösung von 30 min wünschenswert.

Die zu diesen Bewertungskriterien durchgeführten Versuche werden im folgenden beschrieben und die Ergebnisse für die getesteten Säulen miteinander verglichen.

Trennleistung

CP-Sil 19 CB, 25 m

Isotherme Bedingungen bei 35 bis 45°C führten zu sehr breiten Signalen mit ausgeprägtem "Tailing". Daher wurde die Ofentemperatur während der Probeninjektion auf -30°C gesenkt, um eine Fokussierung der Analysensubstanzen auf der Säule zu erreichen. Experimente mit verschiedenen Temperaturprogrammen zeigten, daß ein möglichst schnelles Aufheizen auf 40 bis 45 °C unmittelbar nach der Probenaufgabe zu kurzen Retentionszeiten und zu schmalen Signalen führt. Abb. 3.3 zeigt das Chromatogramm einer Mischung von C₃ bis C₅-Nitraten unter diesen Bedingungen.

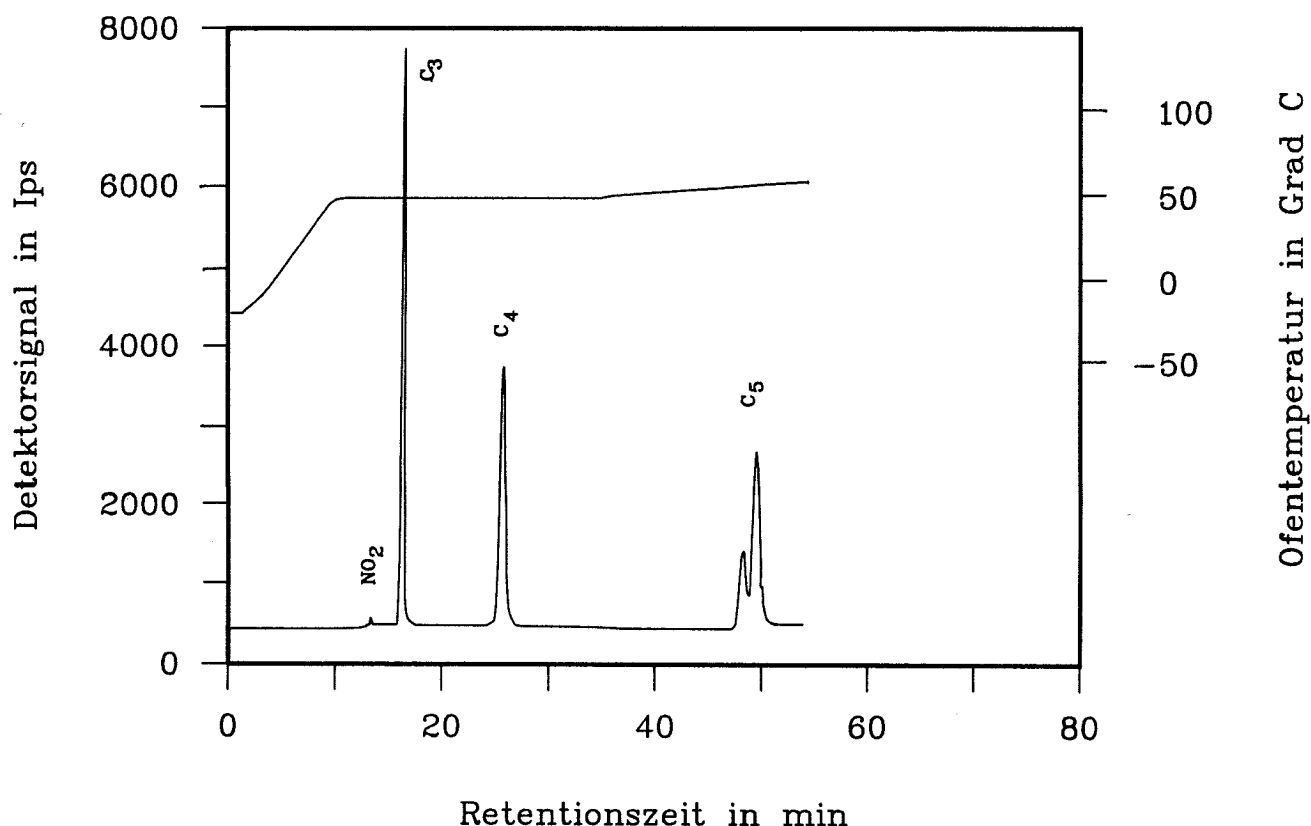


Abb. 3.3: Chromatogramm von C₃- bis C₅-Salpetersäureestern. Trägergasfluß 6.5 ml/min. Die obere Kurve stellt den Temperaturverlauf im Säulenofen während der Analyse dar. Das Detektorrauschen ist in den Chromatogrammen nicht zu sehen, es lag stets zwischen ±20 bis 40 Ips.

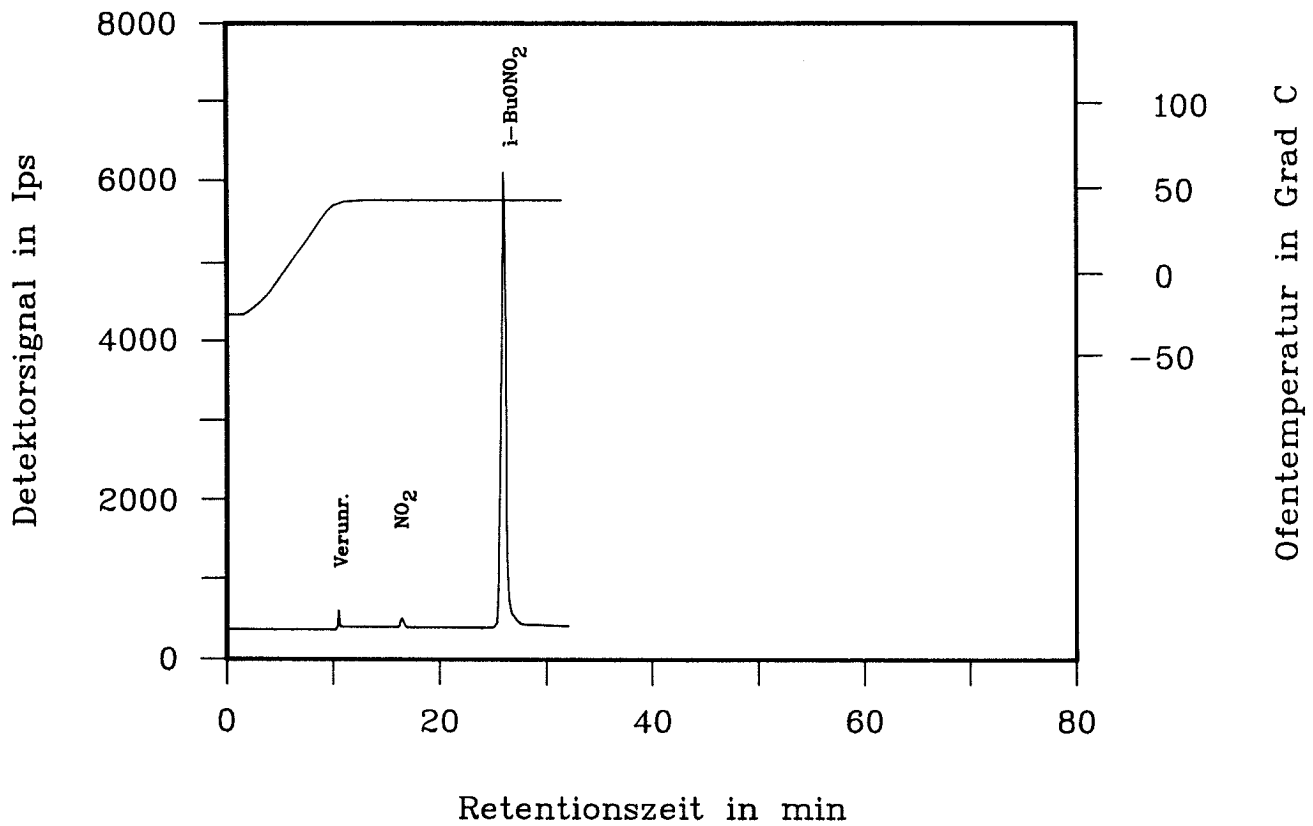
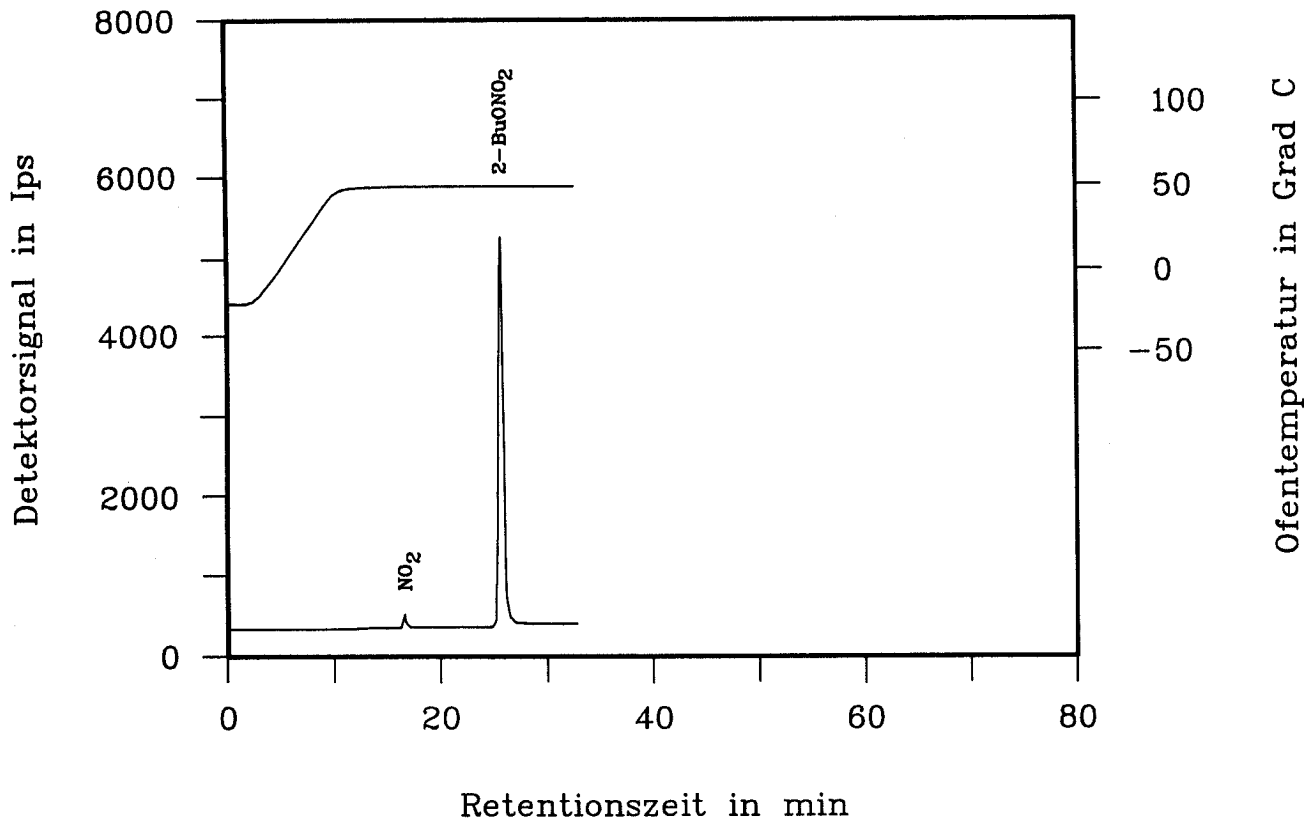


Abb. 3.4: Chromatogramme von 2-Butylnitrat (oben) und Isobutylnitrat unter Bedingungen wie in Abb. 3.3.

Das Chromatogramm 3.3 zeigt fünf Signale. Das Isopropylnitrat eluierte nach 16.2 min, die Butylisomeren wurden nicht getrennt, die Retentionszeit betrug 25.6 min. Dies wurde durch Aufgabe der Einzelsubstanzen bestätigt (s.Abb. 3.4). Dagegen wurde eine deutliche Trennung der Isoamylnitrat isomeren beobachtet (Signale bei 48.0 und 49.4 min). Die C₈-Isomeren eluierten unter den in Abb. 3.3 gezeigten Bedingungen erst nach 132 min. Eine Isomerentrennung wurde nicht beobachtet. Das Signal bei 11.0 min wurde aufgrund von Ergebnissen mit der 5 m-CP-Sil 19-Säule nachträglich dem NO₂ zugeordnet.

Es wurde weiterhin untersucht, inwieweit sich durch Erhöhung des Trägergasflusses und entsprechender Anpassung des Temperaturprogrammes eine Verkürzung der Retentionszeiten erreichen ließ. Abb. 3.5 zeigt das nach Optimierung der Bedingungen erzielte Chromatogramm.

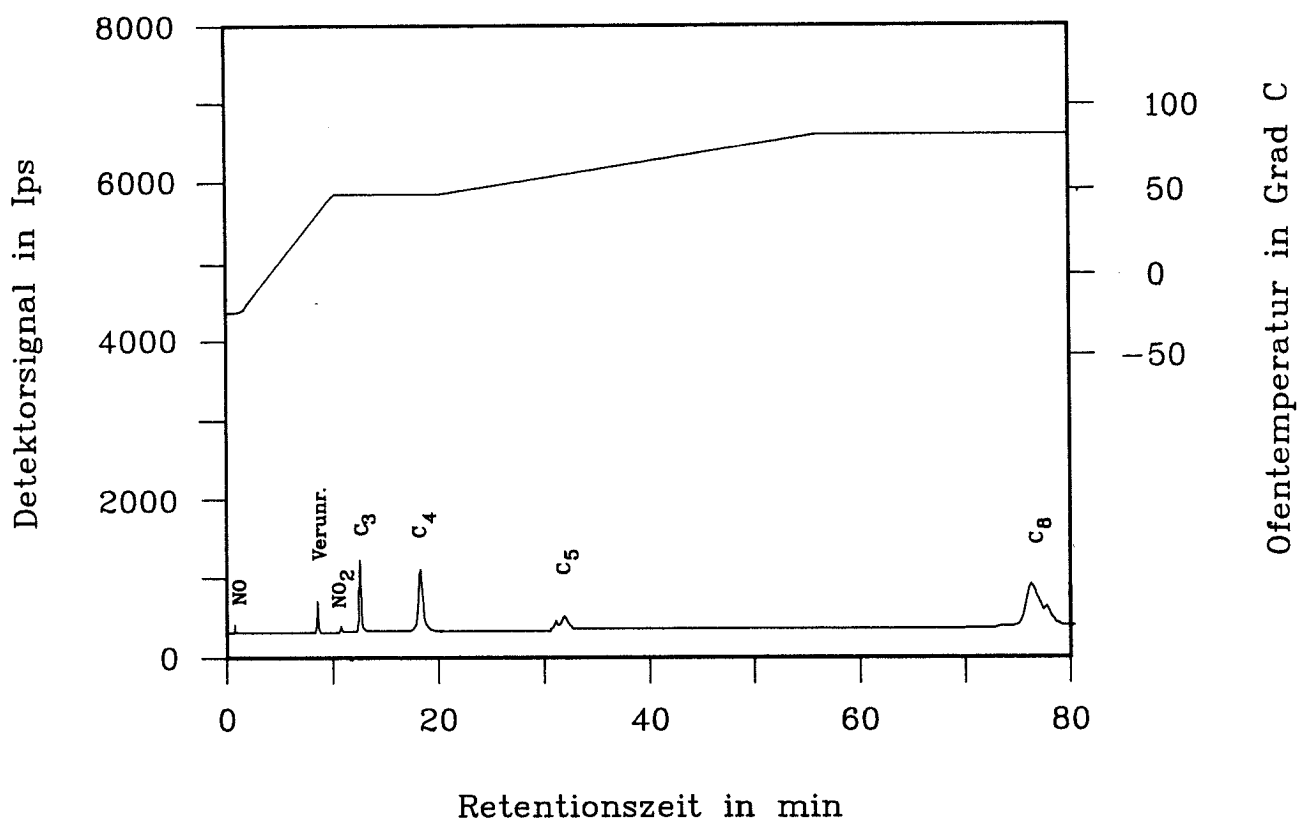


Abb. 3.5: Chromatogramm von C₃ bis C₈-Nitraten mit einem Trägergasfluß von 10 ml/min und angepaßtem Temperaturprogramm.

Neben den deutlich verkürzten Retentionszeiten wird unter diesen Bedingungen auch eine Antrennung der C_8 -Isomeren erreicht. Das bei 9 min auftretende Signal ist eine unbekannte Substanz, die bei der Injektion mit gasdichten Spritzen beobachtet wurde.

Der Versuch, mittels längerer Retentionszeiten (30 min bei 0°C) eine bessere Trennung der Butylisomeren zu erreichen, führte nicht zum Erfolg, da bereits Zersetzung der C_4 - und C_5 -Nitrate beobachtet wurde (s. Abb. 3.6).

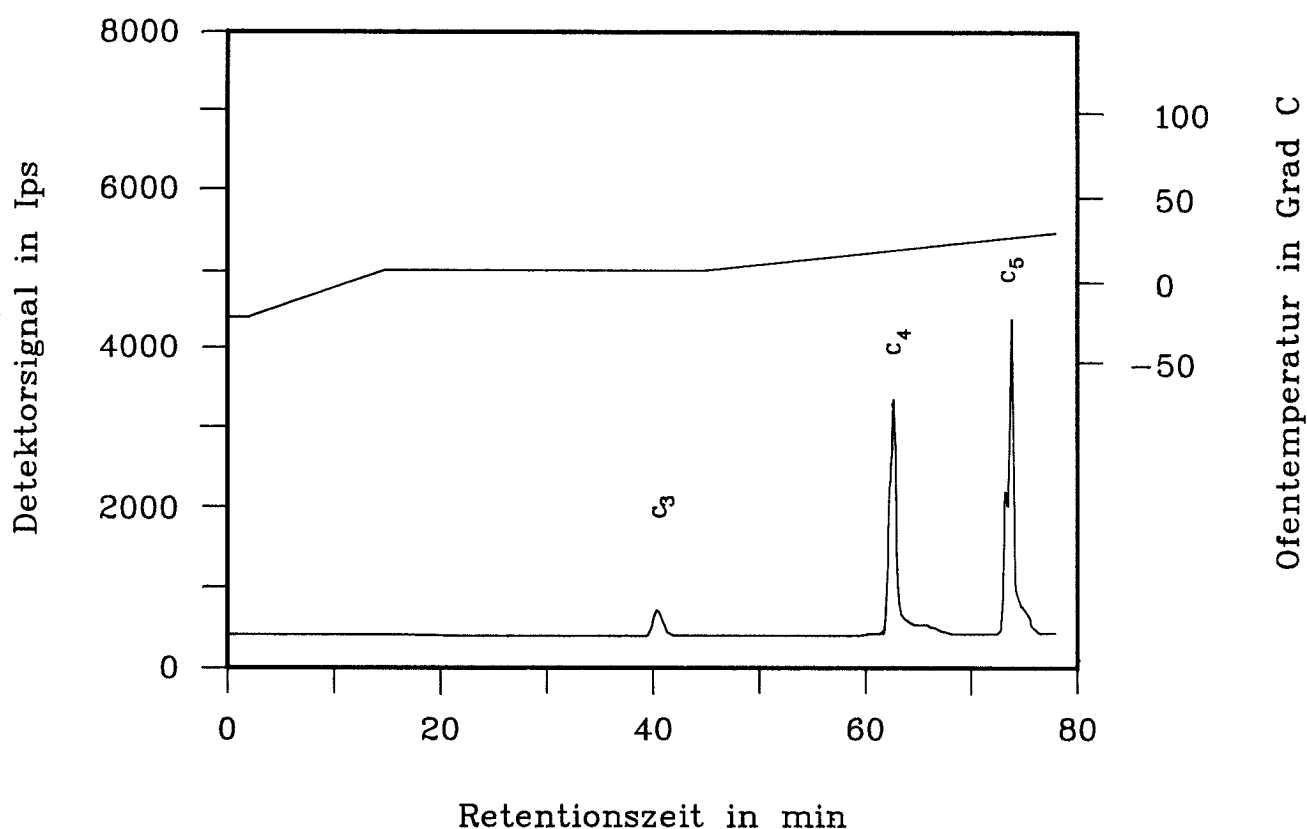


Abb. 3.6: Chromatogramm der C_3 bis C_5 -Nitrate zur Untersuchung der Trennung von Iso- und 2-Butylnitrat.

CP-Sil 19 CB, 5 m

Die Versuche mit dieser wesentlich kürzeren Säule sollten zeigen, ob unter vollständigem Verzicht auf Trennung von Isomeren eine deutliche Verringerung der Analysenzeit zu erreichen war. Das Temperaturprogramm wurde entsprechend verkürzt. Abb. 3.7 zeigt ein typisches Chromatogramm.

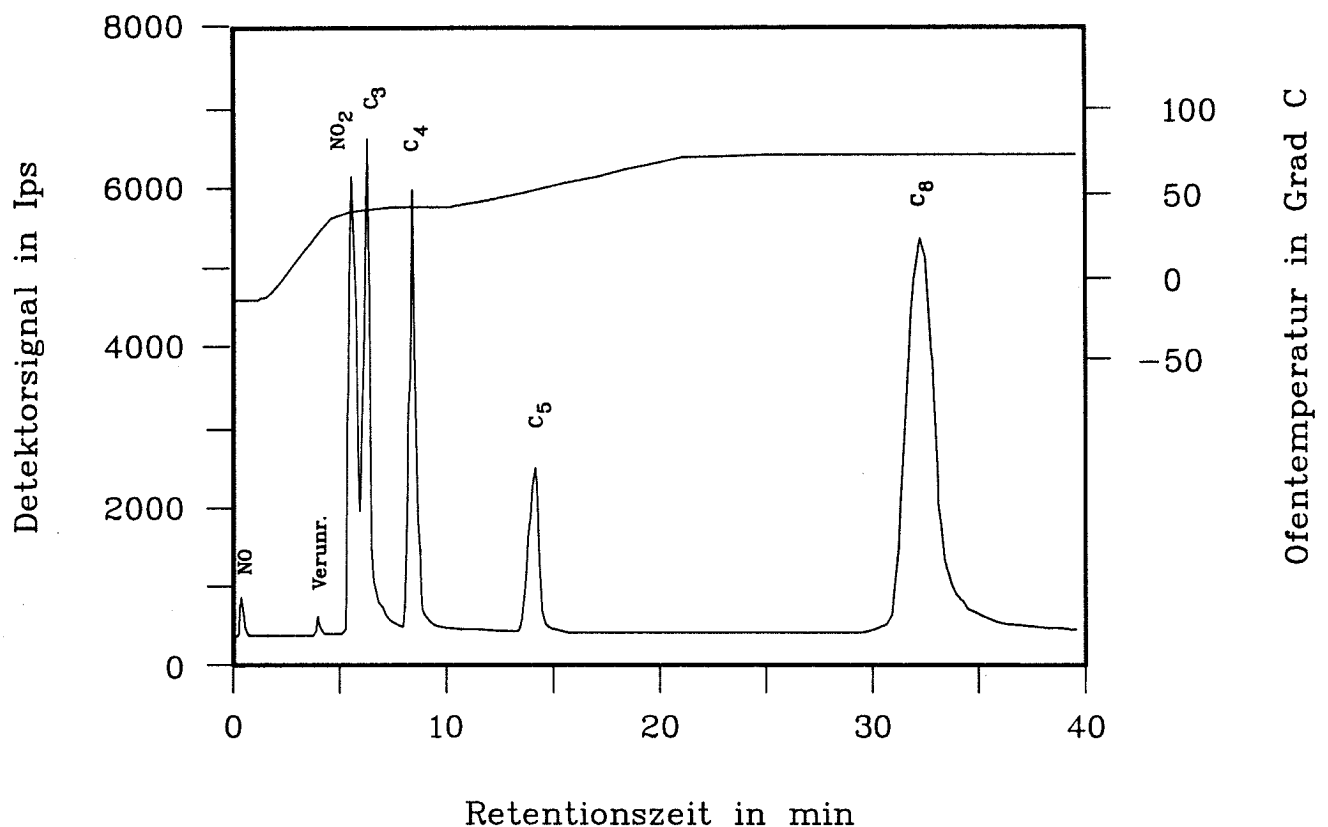


Abb. 3.7: Chromatogramm mit der 5 m-Säule bei einem Trägergasfluß von 6.5 ml/min, hier bereits unter Zusatz von NO₂.

Die Retentionszeiten verringerten sich gegenüber der 5 mal längeren Säule um einen Faktor 2.5 bis 3. Eine Trennung der Isomeren wurde, wie zu erwarten, nicht mehr beobachtet. Das NO₂ eluierte nach 5.1 min. Die Gesamtzeit für eine Analyse bis zu C₈-Salpetersäureestern läge auf dieser Säule bei etwa 30 min.

OV-1 CB, 10 m

Es wurde im weiteren untersucht, welchen Einfluß die Polarität der stationären Phase auf die Trennleistung und Analysendauer hat. Zunächst wurde eine unpolare Phase aus reinem Methylsilikon (OV-1 CB) getestet. Abb. 3.8 zeigt die Gegenüberstellung zweier unter ähnlichen Bedingungen aufgenommenen Chromatogramme mit einer 10 m-OV-1- und einer 5 m-CP-Sil-Säule für C₃ bis C₅-Salpetersäureester.

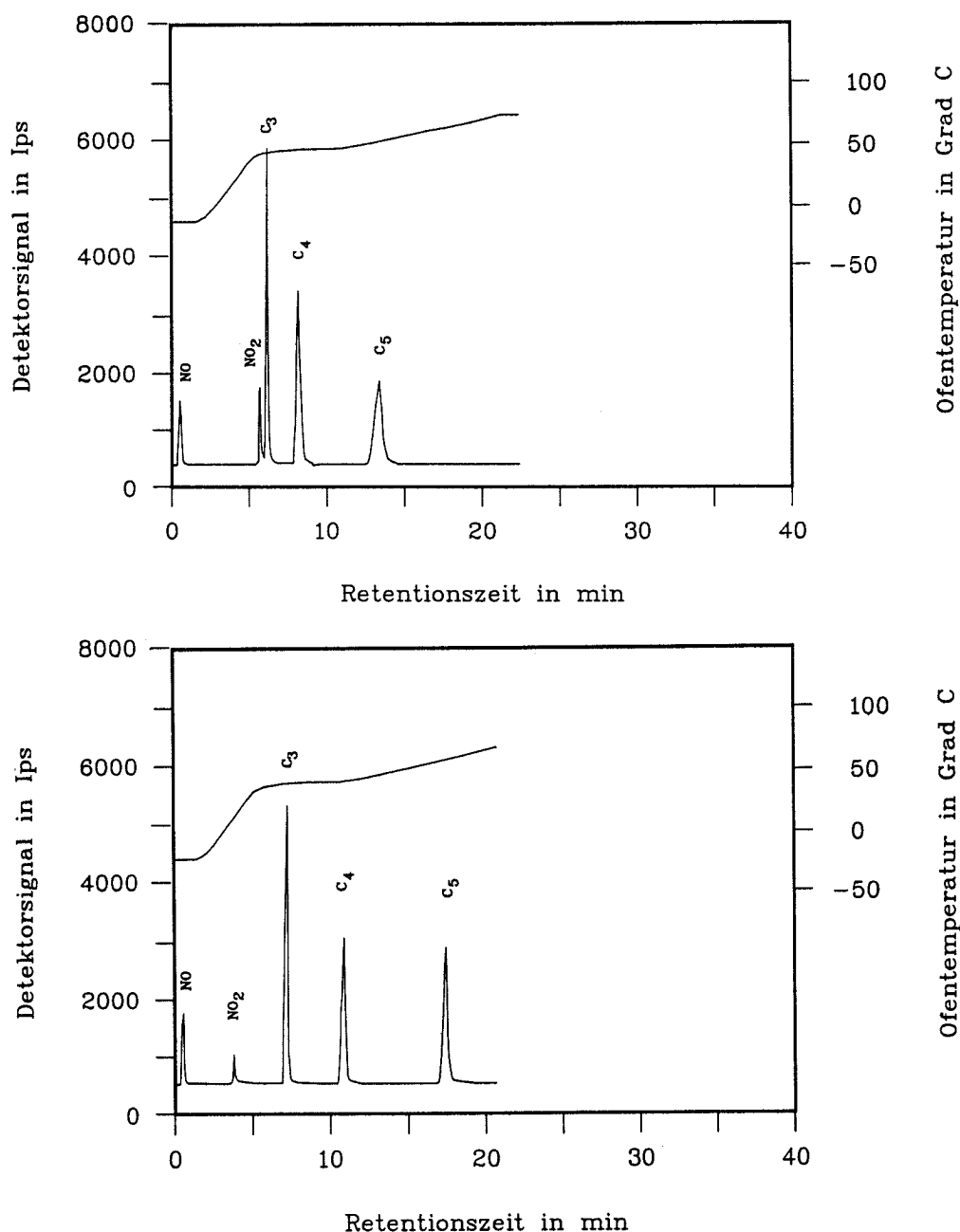


Abb. 3.8: Vergleich der Trennleistung der 5 m-CP-Sil (oben) und der OV-1-Säule. Die Trägergasflüsse betrugen in beiden Fällen 6.5 ml/min.

Die Retentionszeiten sind auf der OV-1-Säule etwas länger als auf der 5 m-CP-Sil-Säule, was sich allein schon mit ihrer Länge erklären läßt. Es fällt jedoch auf, daß die Signale für C₄ und vor allem C₅ trotz der etwa um 30% längeren Retentionszeit wesentlich schmaler sind. Wie später noch ausführlich diskutiert wird, ist außerdem die Trennung zwischen NO₂ und Isopropylnitrat auf der OV-1 wesentlich besser.

FFAP, 10 m

Die FFAP-Phase ist ein durch teilweise Veresterung mit Nitrophthalsäure maskiertes Carbowax. Durch diese Maskierung wird – bei leicht verringerter Trennleistung – eine bessere Veträglichkeit gegenüber Sauerstoff und anderen Oxidantien erreicht. Eine Zwischenfokussierung, wie oben beschrieben, ist auf dieser Phase nicht möglich, da sie unterhalb von ca. 30°C verglast und die Säule damit ihre Trennleistung verliert. Im Verlauf der Versuche zeigte sich, daß eine gute Trennleistung erst oberhalb von 45°C erreicht wird. Als optimal erwies sich eine Trennung bei 55°C isotherm und einem Trägergasfluß von 6 ml/min. Abb. 3.9 zeigt ein entsprechendes Chromatogramm der C₃ bis C₅-Salpetersäureester.

Die höhere Anfangstemperatur führte zu relativ kurzen Retentionszeiten für die niedrigen Salpetersäureester. Die C₈-Ester eluierten etwa gleich schnell wie auf der 5 m-CP-Sil. Allerdings waren alle Signale relativ breit, was – wie schon eingangs für die CP-Sil-Säule gezeigt – auf die fehlende Fokussierung zurückzuführen war. Eine Trennung der Isomeren war auf dieser Säule nur bei den C₅-Salpetersäureestern zu erreichen.

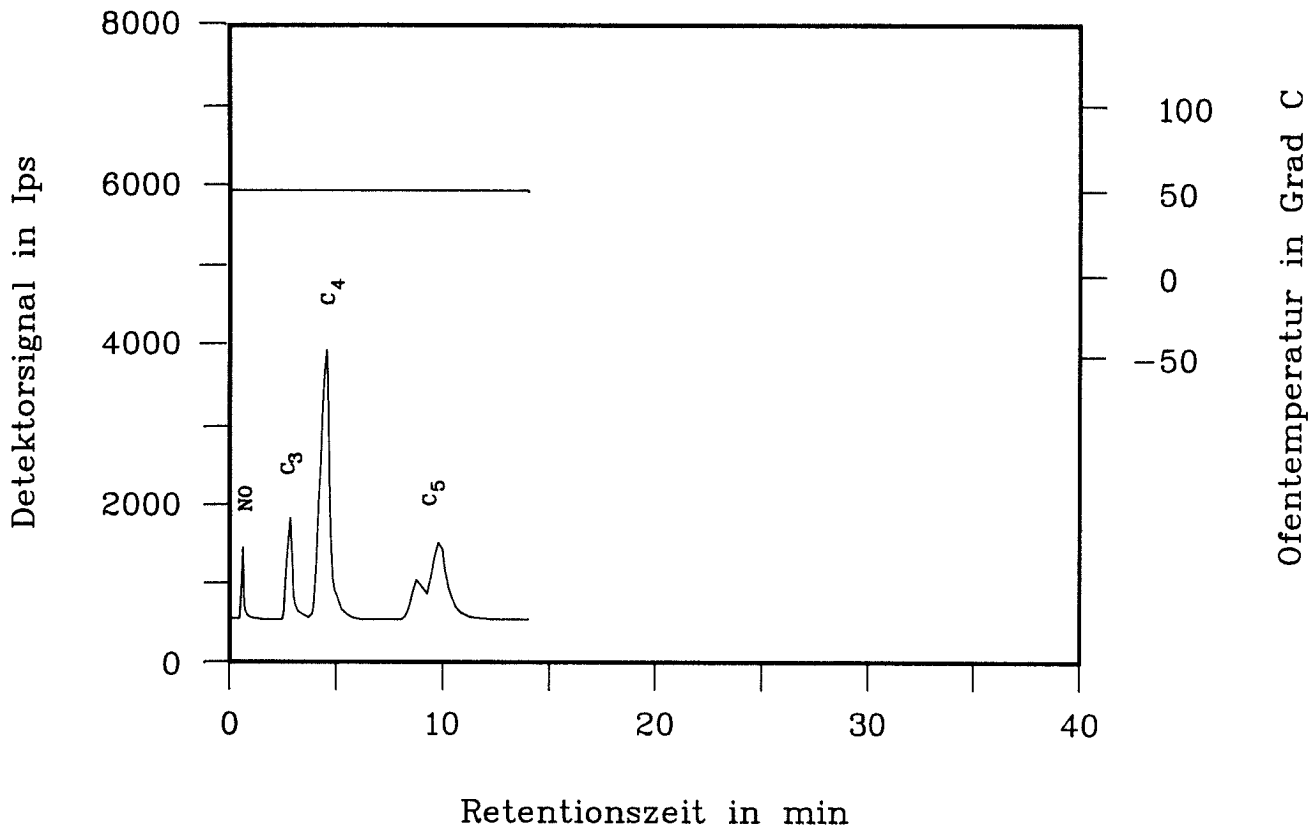


Abb. 3.9: Chromatogramm der C₃ bis C₅-Salpetersäureester auf der FFAP-Säule bei einem Trägergasfluß von 6.5 ml/min.

Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten sowie der Signalflächen der Salpetersäureester wurde für die 5 m CP-Sil 19-, die OV-1- und die FFAP-Säule untersucht. Dazu wurden zunächst in einem 3l-Glasbehälter Mischungen der C₃- bis C₅-Nitrate in Stickstoff hergestellt. Nach einer Wartezeit von 3–4 Stunden zur Einstellung der Wandsättigung wurden mit einer gasdichten 1000 µl-Glasspritze (Fa. Unimetrix) definierte Probenmengen aus dem Behälter entnommen und injiziert. Die dabei aufgegebenen Mengen waren etwa fünf- bis zehnmal so groß wie die später in der Atmosphäre gefundenen (vgl. 4.5.).

Mit der OV-1- und der FFAP-Säule erfolgten noch weitere Tests in Verbindung mit der Optimierung der Probenanreicherung, sowie Versuche zum Einfluß von Wasser und zur Analyse von NO_2 (vgl. entspr. Abschnitte in diesem Kapitel).

Bei allen Säulen wurden geringfügige Schwankungen der Retentionszeiten um bis zu $\pm 5\%$ beobachtet, was jedoch ausschließlich auf die relativ schlechte Reproduzierbarkeit des Temperaturreglers des hier zur Verfügung stehenden Chromatographen zurückgeführt werden konnte.

Die Reproduzierbarkeit der Peakflächen lag für alle Säulen bei $\pm 10\%$. Das liegt im Bereich der Genauigkeit der Probenaufgabe.

Einfluß von NO_2

Bei der Anreicherungstemperatur von -196°C wird auch das in der Probenluft enthaltene NO_2 zusammen mit den Salpetersäureestern ausgefroren (siehe 3.3). In belasteten Gebieten werden relativ häufig NO_2 -Konzentrationen von 10 – 100 ppb erreicht, während Konzentrationen der Salpetersäureester von z.T. deutlich unter 1 ppb erwartet werden (vgl. 4.5.). Eine sehr wichtige Voraussetzung für die Analyse der Salpetersäureester ist somit eine gute Trennung von NO_2 . Insbesondere würde ein starkes "Tailing" des NO_2 -Signals die Analyse der Salpetersäureester stark beeinträchtigen.

Es wurden deshalb auch Chromatogramme unter Zugabe von NO_2 aufgenommen. Die Lage des NO_2 -Signals wurde jeweils unter identischen Bedingungen ermittelt, indem einige μl der NO_2 -Testmischung allein auf die Säule injiziert wurden. Es zeigte sich, daß die Retentionszeit von NO_2 erwartungsgemäß mit steigender Polarität der Säulen zunimmt. So eluierte das NO_2 von der OV-1-Säule schon nach 3.3 min, während die Retentionszeit auf der 5 m-CP-Sil 19-Säule trotz der geringeren Säulenlänge 5.1 min betrug. Die Retentionszeit von NO_2 auf der relativ stark polaren FFAP-Säule schließlich lag bei 13 min.

Abb. 3.10 zeigt eine Serie von drei mit der 5 m-CP-Sil 19-Säule aufgenommenen Chromatogrammen mit Zusatz von NO_2 .

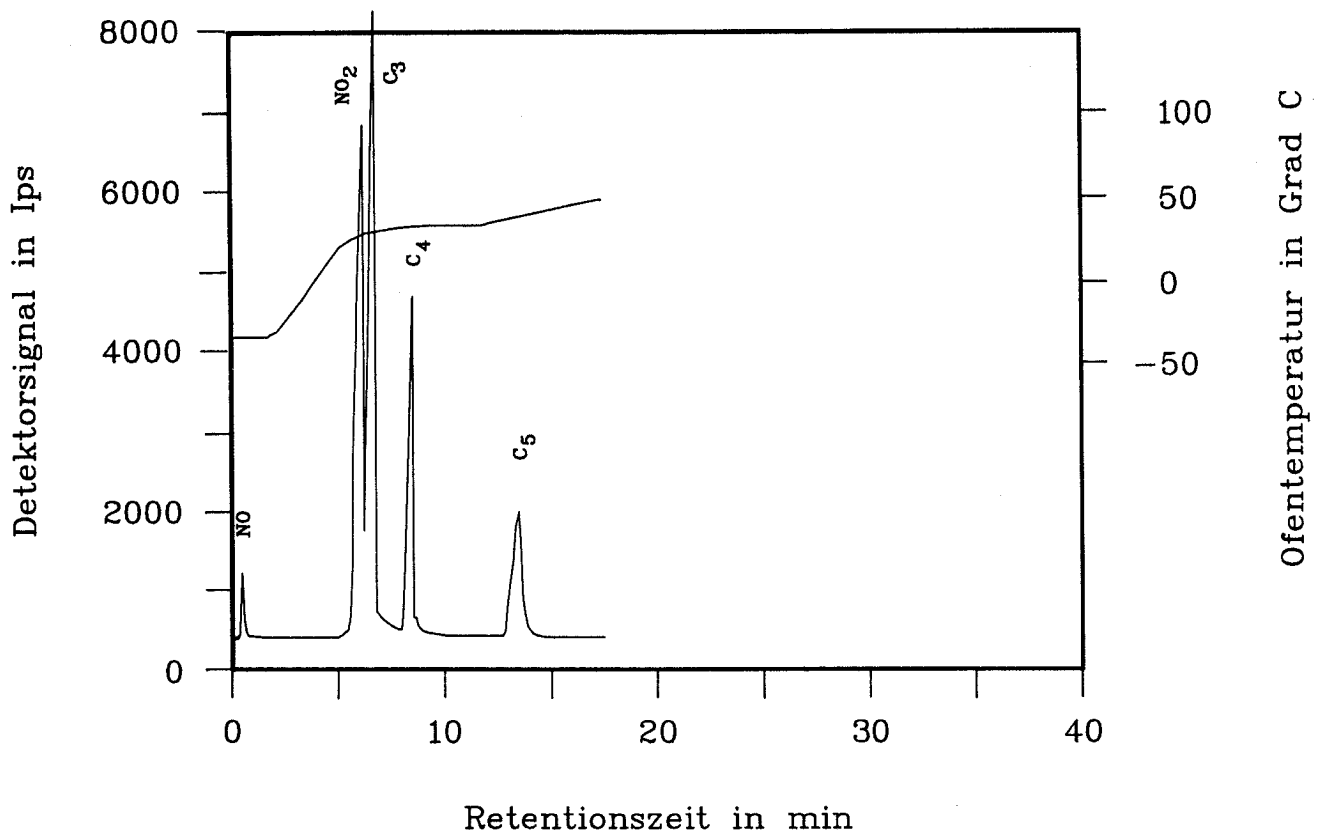


Abb. 3.10a

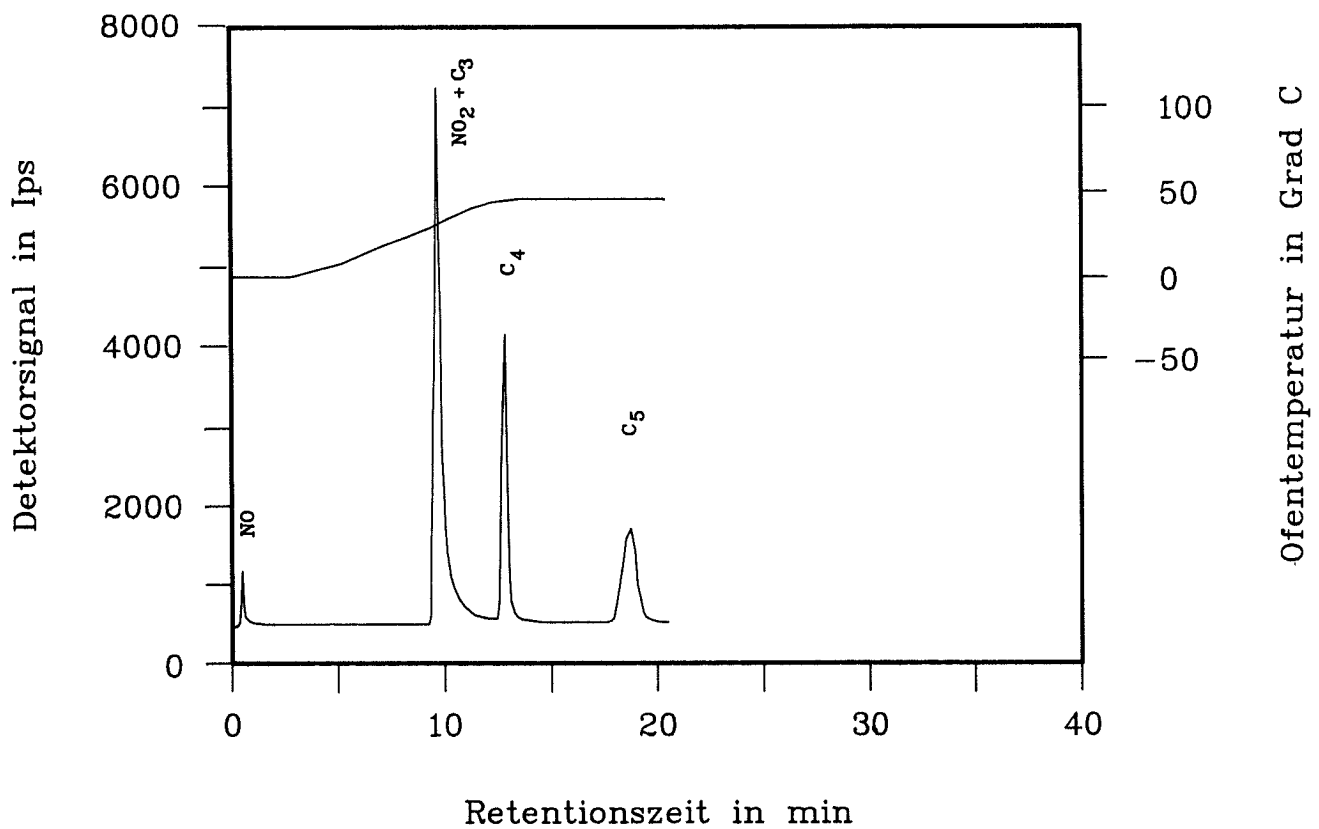


Abb. 3.10b

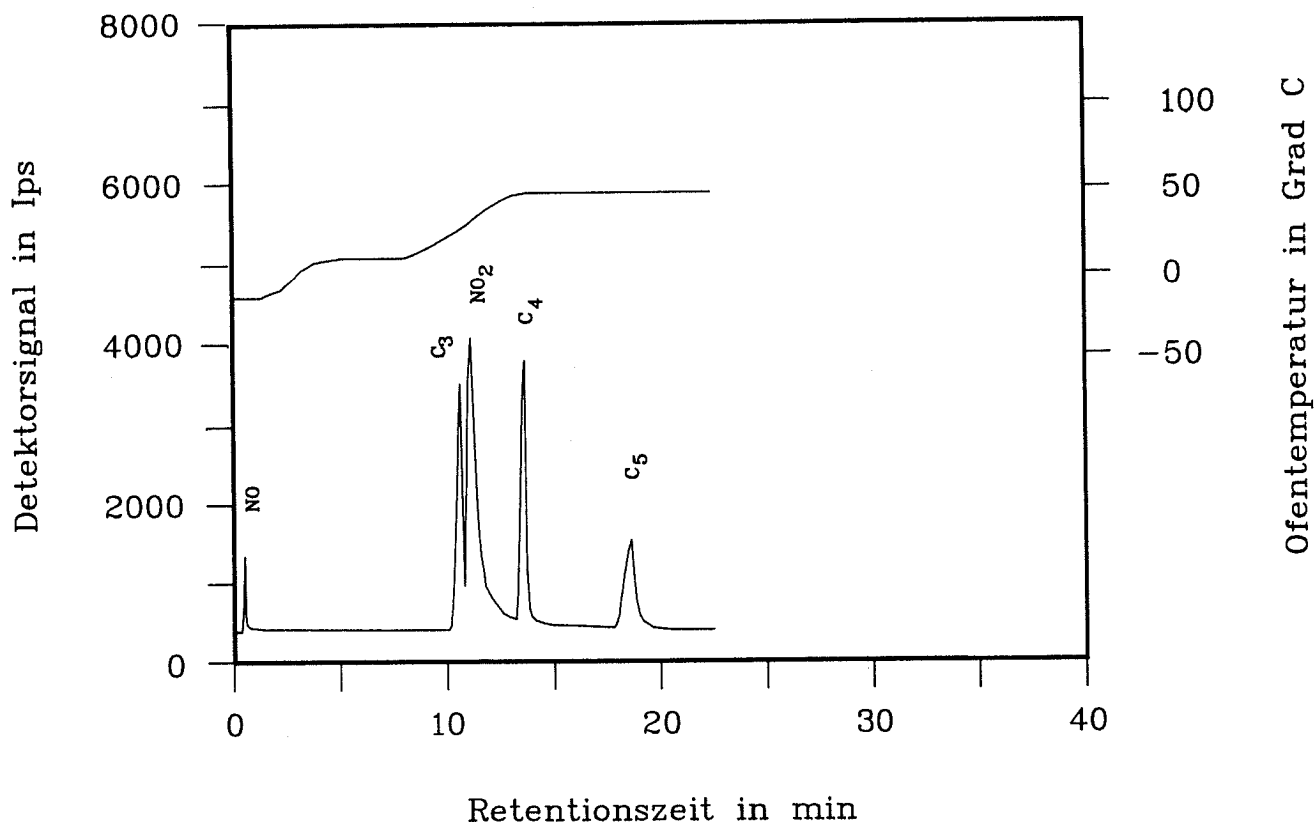


Abb. 3.10a bis 3.10c: Einfluß des Temperaturprogrammes auf die Retentionszeit von NO_2 auf der 5 m-CP-Sil 19-Säule. Die Trägergasflußrate betrug jeweils 6.5 ml/min.

Die Bedingungen in Chromatogramm 3.10a entsprachen denen in Abb. 3.8. Das NO_2 eluierte ca. 30 s vor dem Isopropylnitrat. Dies würde bei hohen NO_2 -Konzentrationen zu einer Maskierung dieses Signals führen, da ein "Tailing" des NO_2 -Signals über den Peak des Isopropylnitrates hinaus zu beobachtet wurde. Eine Erhöhung der Anfangstemperatur bei gleichzeitiger Verringerung der folgenden Aufheizrate verschob das NO_2 -Signal exakt unter den C_3 -Peak (Chromatogramm 3.10b), der Einbau einer kurzen 0°C -Isotherme in die Aufheizphase führte schließlich zu einer weiteren Verschiebung des NO_2 -Peaks zwischen die Signale von C_3 und C_4 (s. Chromatogramm 3.10c). Neben einer allgemeinen Verlängerung der Retentionszeiten und einer Verbreiterung des C_5 -Signals von Chromato-

gramm 3.10a zu 3.10c fällt vor allem eine starke Verbreiterung des NO_2 -Peaks und eine Zunahme des "Tailings" auf. Eine befriedigende Trennung des NO_2 von den Salpetersäureestern ist auf dieser Säule also nicht zu erreichen.

Aus den in Abb. 3.8 gezeigten Chromatogrammen geht hervor, daß die Trennung von NO_2 auf der OV-1-Säule deutlich besser ist. Die Differenz der Retentionszeiten von NO_2 und Isopropylnitrat beträgt 3.3 Minuten, so daß selbst im Falle sehr hoher NO_2 -Konzentrationen eine ausreichende Separation von den Salpetersäureestern gewährleistet ist. Auch bei um einen Faktor 100 höheren Konzentrationen zeigt das NO_2 -Signal überdies nur geringes "Tailing".

Abb. 3.11 zeigt ein mit der FFAP-Säule isotherm bei 60°C und einem Trägergasfluß von 6.5 ml/min unter Zusatz von NO_2 aufgenommenes Chromatogramm. Bei gegenüber dem in Abb. 3.9 gezeigten Chromatogramm kürzeren Retentionszeiten für die Salpetersäureester eluiert das NO_2 nach 12 min, das ist etwa der Bereich, wo auch die Signale der C_6 -Nitrate liegen sollten. Das Signal ist sehr breit, zeigt aber nur geringes "Tailing". Da für die Tests keine C_6 -Nitrate zur Verfügung standen, kann über einen möglichen Störeinfluß an dieser Stelle keine Aussage gemacht werden.

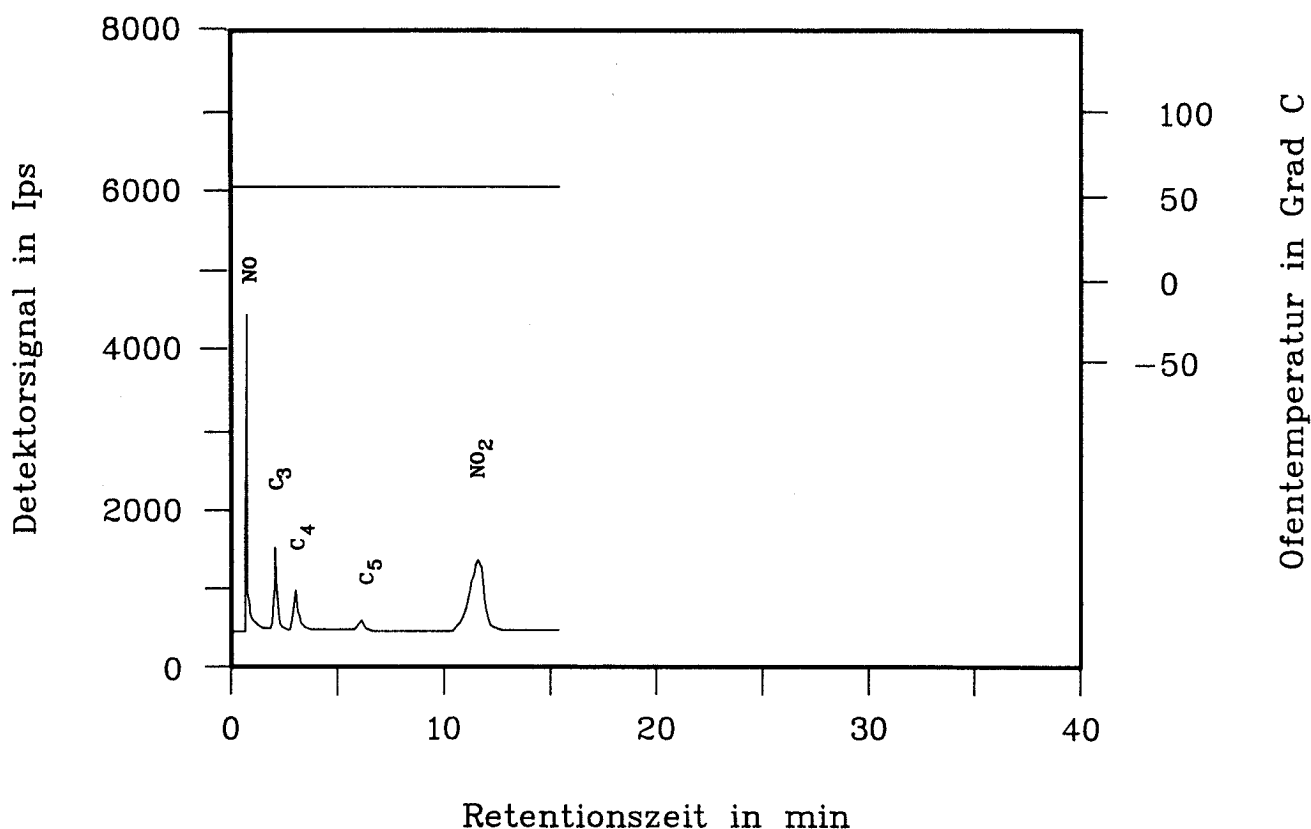


Abb. 3.11: Chromatogramm zur Bestimmung der Retentionszeit von NO₂ auf der FFAP-Säule

In Tabelle 3.2 sind die Bruttoretentionszeiten der Salpetersäureester und des NO₂ sowie die Signalbreiten für alle getesteten Säulen zusammengefaßt. Sie wurden unter den für jede Säule optimierten Bedingungen ermittelt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Trennung der Isomeren auf keiner der getesteten Säulen befriedigend und für alle Salpetersäureester gleichzeitig möglich ist. Die Trennung von NO₂ von den Salpetersäureestern ist nur auf der 25 m-CP-Sil- und auf der OV-1-Säule ausreichend gut, wobei letzterer wegen der wesentlich kürzeren Analysenzeit der Vorzug zu geben ist. Außerdem weist die OV-1-Säule die geringsten Signalbreiten auf, so daß die erreichbare Nachweisgrenze auf dieser Säule am niedrigsten liegt. Somit ist für eine Bestimmung der Salpetersäureester nach Kettenlänge die OV-1 die am besten geeignete Säule.

CP-Sil 19, 25 m	C ₃ H ₇ ONO ₂	C ₄ H ₉ ONO ₂	C ₅ H ₁₁ ONO ₂	C ₈ H ₁₇ ONO ₂	NO ₂
t _r [min] HWB [s] ²	15.3 15	24.7 34	47.1/48.5 46	75.3/76.9 90	11 –
CP-Sil 19, 5 m					
t _r [min] HWB [s]	5.6 10	7.5 17	12.6 33	31.5 80	5.1 15
OV-1 CB, 10 m					
t _r [min] HWB [s]	6.6 10	10.3 16	16.9 18	40.5 50	3.3 10
FFAP, 10 m					
t _r [min] HWB [s]	2.1 14	3.5 20	7.2/8.1 40	31.0 100	≈13 100

Tab. 3.2: Retentionszeiten der C₅ bis C₈–Nitrate

Einfluß von Wasser

Bei der gaschromatographischen Analyse von atmosphärischen Proben ist der Einfluß von Wasser oft ein entscheidendes Auswahlkriterium für die Säulenbelegung. Im Falle einer Luftmenge von drei Litern, wie sie für den Nachweis der Salpetersäureester notwendig ist (vgl.4.4.), werden bei einer relativen Luftfeuchte von 75% und einer Temperatur von 20°C etwa 50 µl Flüssigkeitsequivalente von Wasser ausgefroren. Unter feuchtwarmen Witterungsverhältnissen kann diese Menge doppelt so hoch werden. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, kann durch Optimierung der Probeninjektion erreicht werden, daß nur ein geringer Teil dieser Wassermenge (ca. 2µl) auf die Säule gelangt.

Unter dieser recht großen Wasserbelastung (das Gesamtvolumen der stationären Phase beträgt etwa 5µl) darf sich die Trennleistung der Säule nicht verändern. Insbesondere darf

²): HWB = Halbwertsbreite des Signals

die Säulenbelegung nicht hydrolysieren, da sonst Reaktionen der Analysensubstanzen mit der stationären Phase und Einbußen bei der Trennleistung zu befürchten sind.

Der Einfluß von Wasser wurde aus zeitlichen Gründen nur für die OV-1- und die FFAP-Säule getestet. Sie stellen die Extrema bezüglich der Polarität dar, so daß sich aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf die Wasserverträglichkeit der CP-Sil 19-Säulen ziehen lassen. Außerdem ist die CP-Sil-19-Phase nach Herstellerangabe bezüglich Wasser unproblematisch.

Die Tests erfolgten durch Anreicherung definierter Probenmengen (C_3 bis C_5) mit befeuchtem Stickstoff als Verdünnungsgas. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.12 gezeigt.

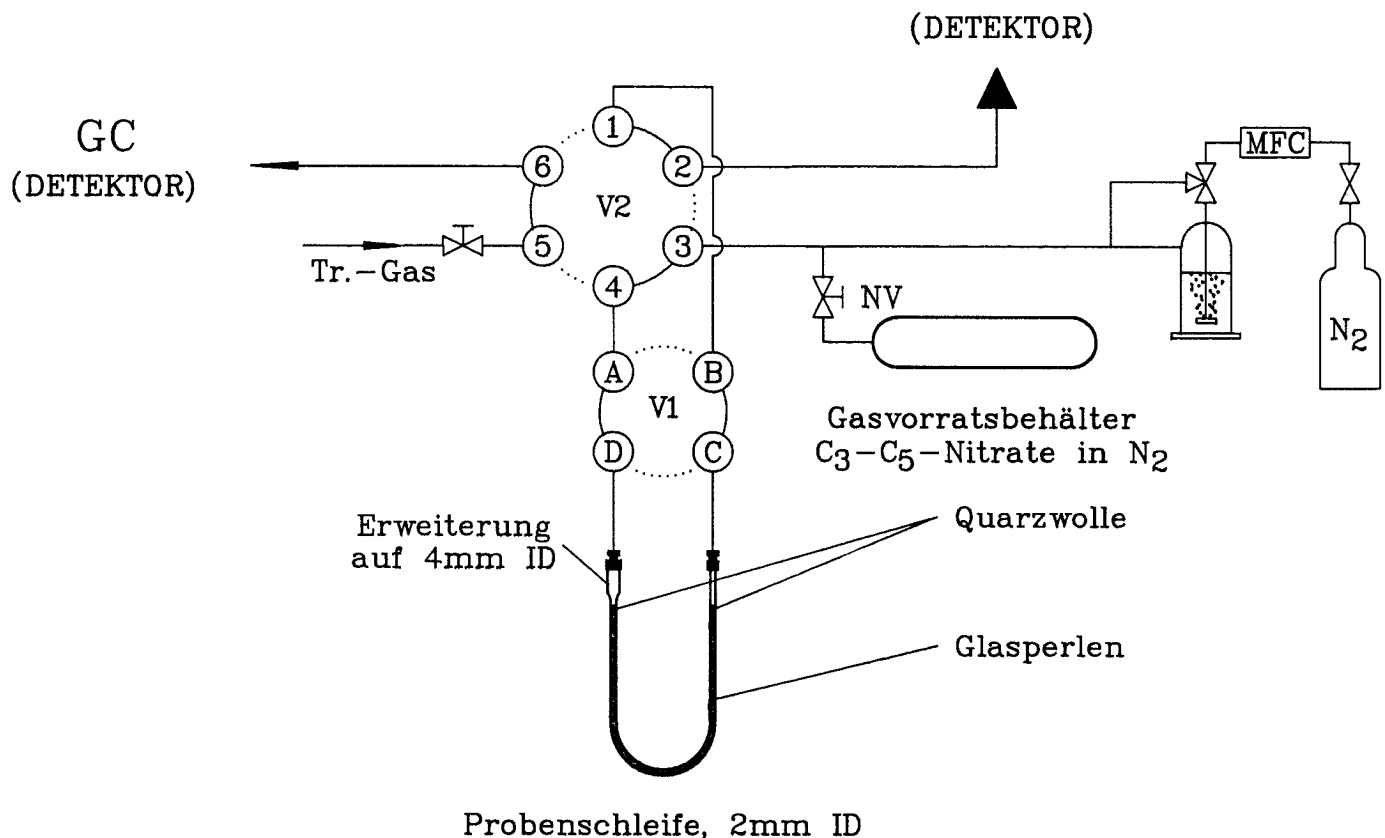


Abb. 3.12: Versuchsanordnung zur Anreicherung mit befeuchtem Stickstoff.

Der Stickstoff wurde durch eine Waschflasche mit Reinstwasser geleitet und bei einer Temperatur von 30°C mit Wasserdampf gesättigt. Die unterschiedlichen Wassermengen wurden durch Anreicherung bei verschiedenen Stickstoffflußraten zwischen 30 und 100 ml/min erreicht.

Für die FFAP-Säule konnte das in Abb. 3.13 dargestellte Chromatogramm unter Belastung mit Wasser aufgenommen werden. Die Bedingungen wurden wie bei den vorangegangenen Tests gewählt. Die zusammen mit den C₃- bis C₅-Nitraten angereicherte Wassermenge entsprach einer Flüssigkeitsmenge von etwa 60 µl, das entspricht dem in drei Litern Luft bei 20°C und Sättigung enthaltenen Wasserdampf.

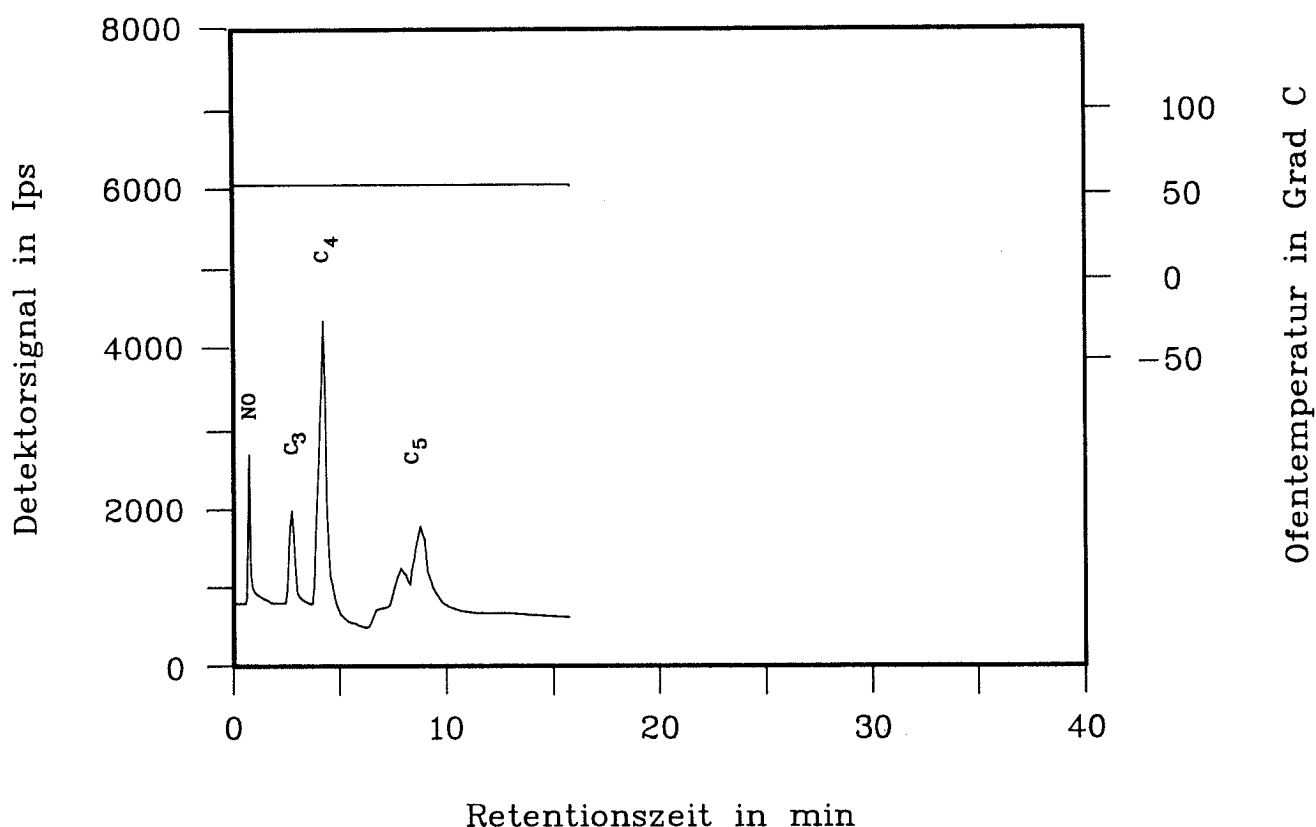


Abb. 3.13: Chromatogramm unter Wasserbelastung mit 60 µl (Flüssigkeit) auf der FFAP-Säule. Die Bedingungen entsprechen denen in Abb. 3.9.

Die Retentionszeiten und Peakbreiten veränderten sich nicht gegenüber den Messungen ohne Wasserbelastung. Die Retentionszeit von Wasser selbst lag bei etwa 5 min, was sich aus einer Absenkung der Basislinie im Bereich zwischen 5 und 6 min erkennen läßt.

Nach der Analyse wurde die Ofentemperatur für etwa 10 min auf 140°C erhöht, um das Restwasser von der Säule zu entfernen und die stationäre Phase für den folgenden Test neu zu konditionieren. Dabei stieg das Detektorsignal sprunghaft um einen Faktor 15 an. Gleichzeitig wurde ein weißgelber Niederschlag am Säulenausgang beobachtet, was auf eine Hydrolyse der Nitrophthaloylesterbindung (Phasenmaskierungssubstanz) bei der erhöhten Temperatur hinwies. Das erzielte Chromatogramm wies jedoch keine Veränderungen gegenüber vorher aufgenommenen Chromatogrammen ohne Wasserbelastung auf. Laut Hersteller ist eine Hydrolyse der Phasenmaskierungssubstanz auf eine unzureichende Vorkonditionierung zurückzuführen, und tritt normalerweise nicht auf. Daher wurde die Säule zur nachträglichen Konditionierung zurückgesandt. Da sie zum Ende der Meßreihen noch nicht wieder zur Verfügung stand, konnten weitere Tests nicht durchgeführt werden.

Für die OV-1-Säule wurde eine Testreihe von zehn Chromatogrammen mit unterschiedlicher Wasserbelastung sowie ohne Wasserzusatz durchgeführt. Abb. 3.14 zeigt ein typisches Chromatogramm.

Die Starttemperatur mußte auf +20°C heraufgesetzt werden, weil die Säule bei Temperaturen unter 0°C rasch zufror. Die Retentionszeiten verkürzten sich dadurch geringfügig gegenüber den in Tab. 3.2 angegebenen, die Peakbreiten blieben jedoch unbeeinflusst. Allerdings fiel das NO₂-Signal unter diesen Bedingungen exakt mit dem Isopropylnitrat-peak zusammen.

Im Bereich zwischen 1 und 2.5 min war eine Absenkung der Basislinie zu erkennen, die auf das an dieser Stelle eluierende Wasser zurückzuführen ist. Diese kurze Retentionszeit von Wasser war auf einer unpolaren Säule auch zu erwarten. Ein Einfluß verschiedener Wassermengen auf die Peakform, Retentionszeiten oder Signalintegrale konnte nicht festgestellt werden, so daß die OV-1-Säule als wasserunempfindlich bezeichnet werden kann.

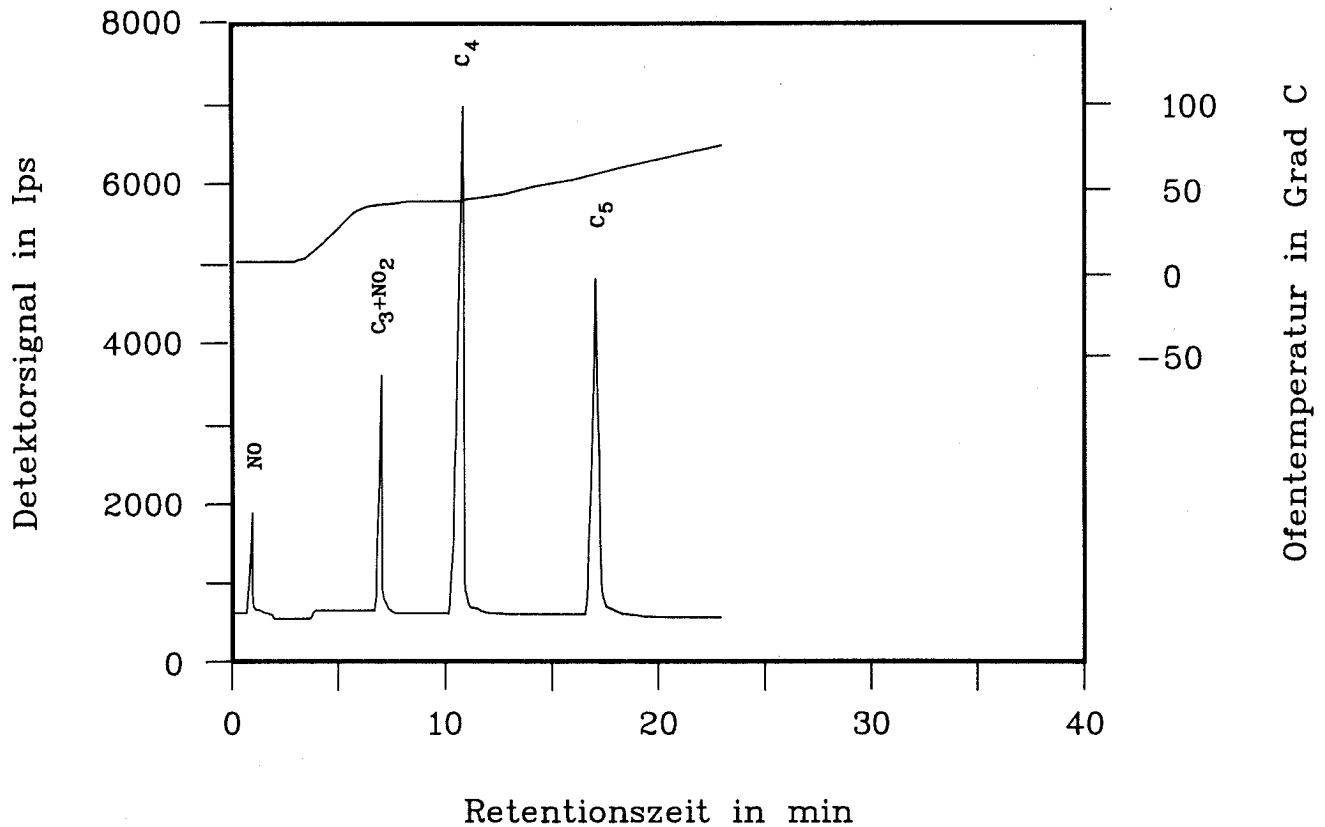


Abb. 3.14: Typisches Chromatogramm auf der OV-1-Säule unter Wasserbelastung. Die Starttemperatur mußte auf +20°C erhöht werden. Alle sonstigen Bedingungen wurden wie in Abb. 3.10a gewählt.

Die Säule wurde ebenfalls nach jedem Chromatogramm durch Anschluß einer 20 min langen Ausheizphase auf 140°C neu konditioniert. Ein Anstieg der Basislinie war dabei nicht zu erkennen.

Die stationäre Phase der CP-Sil 19-Säule ist auf der Basis von Methylsilikon aufgebaut, also demselben Material, aus der die stationäre Phase der OV-1-Säule besteht. Die teilweise Vinyl- oder Phenylsubstituierten Endgruppen reagieren unter den während einer Analyse vorherrschenden Temperaturen nicht mit Wasser, ferner ist eine Hydrolyse der Phase ausgeschlossen. Aus diesen Gründen ist für die CP-Sil 19-Phase, wie bei OV-1, keine Wasserempfindlichkeit zu erwarten.

3.3. Probenanreicherungs- und -aufgabesystem

Probenschleife

Die Oberflächen der Probenschleife dürfen keine Wechselwirkung mit den Salpetersäureestern aufweisen, da sonst Substanzverluste bei der Aufgabe der Proben zu befürchten sind. Edelstahl ist als Material für die Probenschleife also nicht geeignet, wie sich aus den Ergebnissen bei der Optimierung des Goldkonverters ableiten läßt (vgl. 3.1.2.). Als weniger oberflächenaktive Materialien kommen Glas oder PFA in Frage. In einer Testreihe wurde je eine Probenschleife aus Edelstahl, PFA und Pyrex (Innendurchmesser 2 mm, Länge 25 cm) bezüglich der Wechselwirkung mit Salpetersäureestern verglichen.

Dazu wurde der in Abb 2.4, Abschnitt 2.3 beschriebene Meßaufbau verwendet. Das den Ausgang (2) verlassende Gas wurde im Detektor analysiert. Es wurde mit Salpetersäureesterkonzentrationen von ca. 5 ppb gearbeitet. Mit Hilfe des Vierwegeventils (V1) wurde das Meßgas zunächst direkt in den Detektor geleitet, dann wurde die Probenschleife durch Schalten von V1 geöffnet. In Abb. 3.15 ist der zeitliche Signalverlauf für einen solchen Test dargestellt.

Das Signal fiel bei Öffnung der Probenschleife zunächst ab, was durch den in der Schleife befindlichen Stickstoff bedingt ist. Für die PFA- und Glasprobenschleife stieg das Signal aber sehr schnell wieder an (Anstiegszeit < 5 s), während bei der Edelstahlschleife eine deutliche Verzögerung beobachtet wurde, was aufgrund der in Abschnitt 3.1.2. beschriebenen Ergebnisse auch zu erwarten war. Der Versuch unterstreicht, daß Edelstahl als Probenschleifenmaterial nicht geeignet ist, während Glas und PFA verwendet werden können.

Die Mehrwegeventile bestehen zwar auch aus Edelstahl, jedoch sind die Oberflächen vergleichsweise sehr klein. Es wurde ein Test unter Umgehung der Ventile mit einer 1/16"-PFA-Leitung entsprechender Länge durchgeführt. Die Anstiegszeit des Signals bei Testgaszugabe veränderte sich dabei nicht, so daß ein Substanzverlust durch Absorption an den Ventiloberflächen ausgeschlossen werden kann.

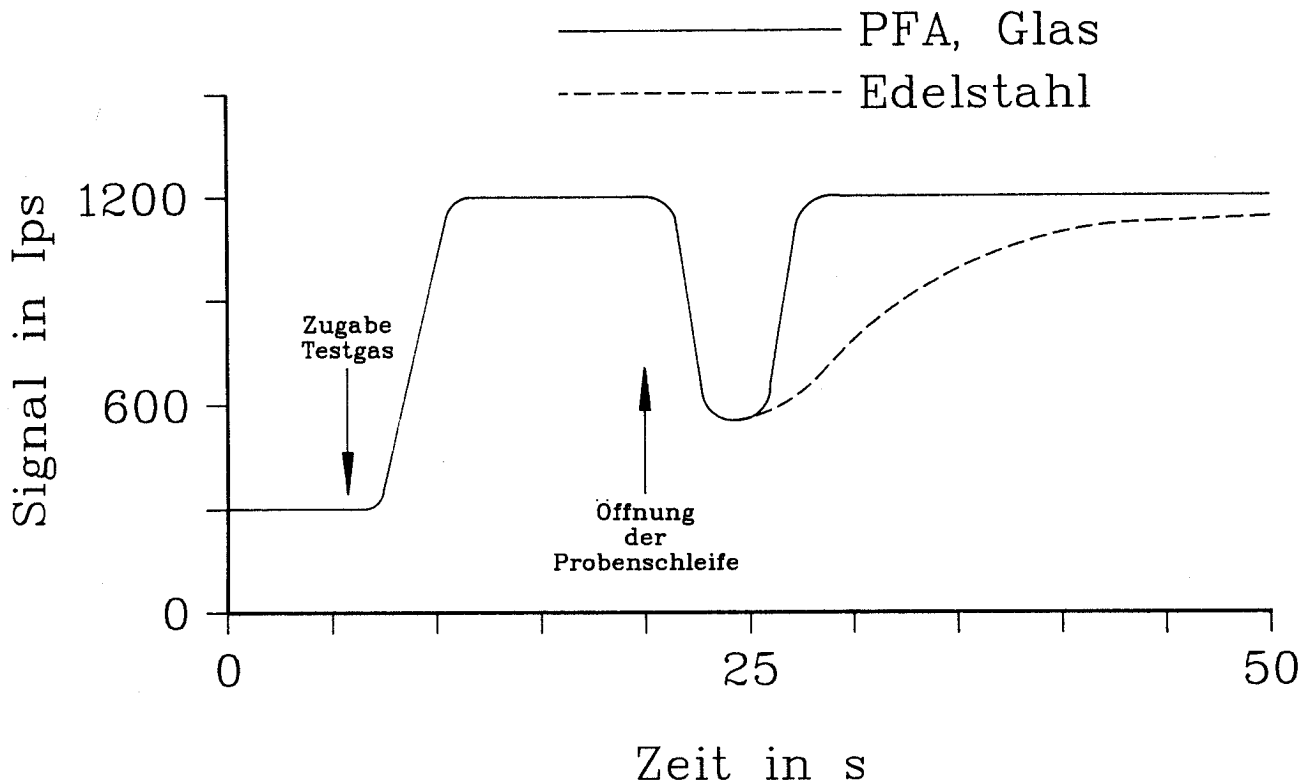


Abb. 3.15: Vergleich des Signalanstieges nach Durchleiten von Testgas durch Probenschleifen aus Edelstahl sowie Glas und PFA. Die Testgaszugabe erfolgte bei noch geschlossener Probenschleife, um den Einfluß der Mehrwegeventile testen zu können.

Weil die Schleifen mit 2 mm Innendurchmesser bereits bei einer Wassermenge von ca. 20 μl (entsprechend einer bei 30°C mit Wasser gesättigten Luftmenge von ca. 600 ml) zufroren, wurde eine Querschnittserweiterung am Schleifeneingang notwendig. Dies war am einfachsten mit einer Glasschleife durch einfaches Anschmelzen eines Glasrohres mit größerem Durchmesser möglich. Im folgenden wurde die im Abschnitt 2.3. beschriebene Glasprobenschleife verwendet.

Ausfriereffizienz

Mit dem oben beschriebenen Meßaufbau wurde die Abhängigkeit der Ausfriereffizienz vom Probengasfluß ermittelt. Dazu wurde die Probenschleife etwa bis zur Höhe der Glasper-

lenpackung in flüssigen Stickstoff eingetaucht. Es wurde mit Salpetersäureesterkonzentrationen zwischen 5 und 10 ppb gearbeitet. Das Detektorsignal wurde für Stickstoffflußraten von 100, 130, 160 und 200 ml/min jeweils bei geschlossener und geöffneter Probenschleife gemessen.

Ähnlich wie beim Goldkonverter sollte die Salpetersäureesterkonzentration in der Probenschleife nach der Gormley–Kennedy–Gleichung exponentiell abnehmen. Der zeitliche Konzentrationsverlauf kann also nach Gleichung (10) angenähert werden.

Es gilt:

$$c = c_0 \cdot e^{-t/\tau} = c_0 \cdot e^{-V_s/\phi_a \cdot \tau} \quad (10)$$

mit τ = charakteristische Relaxationszeit, V_s = Volumen der Probenschleife, ϕ_a = Anreicherungsfluß

Gleichung 10 läßt sich umformen zu:

$$\ln(c_0/c) = \frac{V_s}{\phi_a \cdot \tau} \quad (11)$$

Eine Auftragung von $\ln(c_0/c)$ gegen $1/\phi_a$ sollte also eine Gerade mit der Steigung V_s/τ ergeben. In Abb. 3.16 ist dies für die gemessenen Werte dargestellt. Bei einem Fluß von 100 ml/min konnte keine Transmission durch die Probenschleife mehr gemessen werden. Dies ist durch den eingezeichneten Meßwert ≥ 3.5 angedeutet.

Das Volumen der Probenschleife kann aufgrund der Glasperlenpackung nicht genau bestimmt werden (eine Berücksichtigung des mit Glasperlen gefüllten Teils zu 50% ergibt ein Volumen von ca. 1 ml). Daher wurde die Transmission durch die Probenschleife für einen Anreicherungsfluß von 100 ml/min extrapoliert. Sie berechnet sich zu 1.8%. Dies deckt sich mit der Beobachtung; das entsprechende Signal von 20 Ips kann im Detektor nicht mehr nachgewiesen werden.

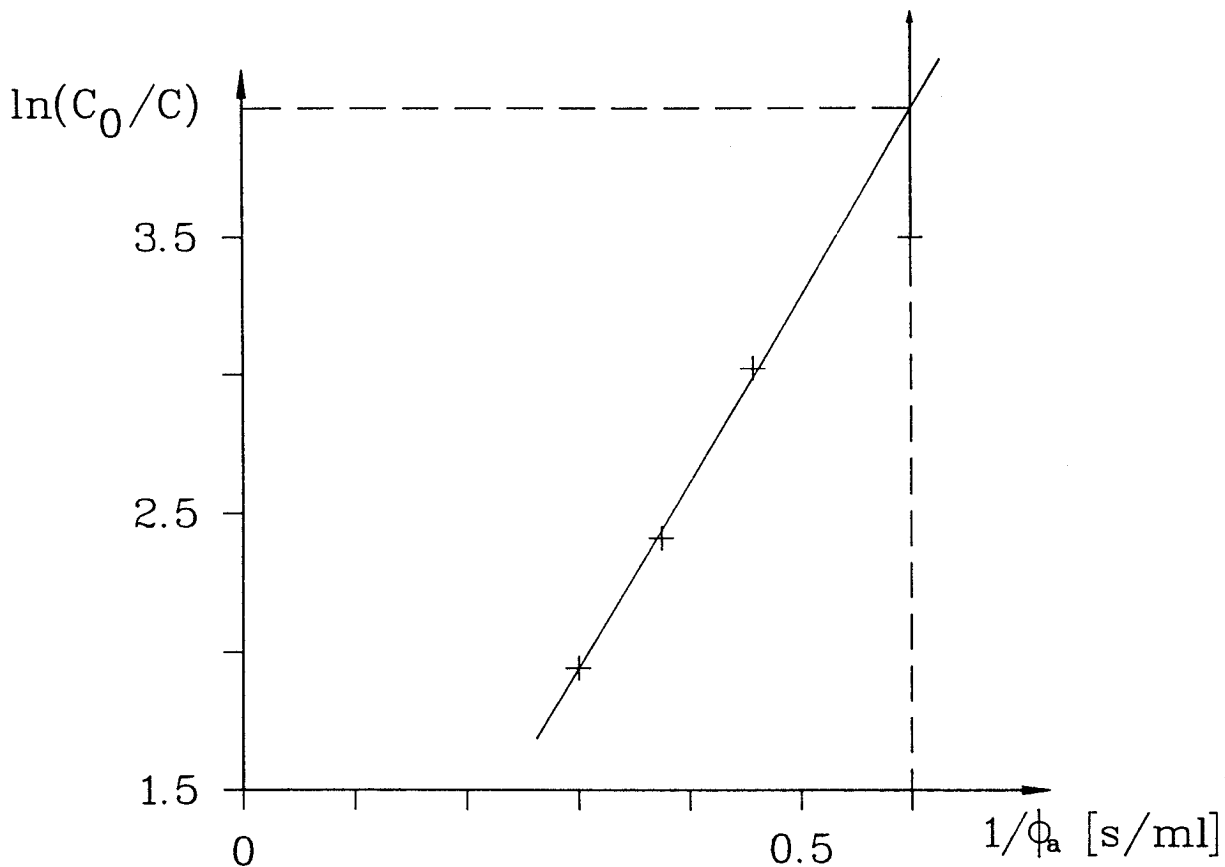


Abb. 3.16: Diagramm zur Bestimmung der Transmission durch die Probenschleife in Abhängigkeit von der Anreicherungsflußrate.

Bei einem Fluß von 100 ml/min kann innerhalb von 30 min eine Luftmenge von 3 l angereichert werden. Das ist ausreichend, um eine Nachweisgrenze von einigen ppt (vgl. 4.4.) zu erreichen.

Die Anreicherungszeit von 30 min ergibt sich aus der gleich langen Probennahmezeit für die Bestimmung der RO_2 -Radikalkonzentration (mittels MIESR-Spektroskopie)³², auf deren Bedeutung für die Bildung der Salpetersäureester in Kapitel 1 hingewiesen wurde. Eine gleichzeitige Probennahme erleichtert den Vergleich späterer Analysenergebnisse.

Optimierung der Probenaufgabe, Reproduzierbarkeit

Für die Injektion der Proben auf die Trennsäule ergibt sich folgende Problematik: Es sollte die Gesamtmenge der angereicherten Stickstoffverbindungen auf die Säule gebracht werden, jedoch nur ein möglichst geringer Teil des mit angereicherten Wassers. Die hierfür wichti-

gen Parameter sind die Temperatur beim Aufwärmen der Probenschleife und die Öffnungszeit der Probenschleife bei der Injektion, im folgenden mit Ausspülzeit bezeichnet. Zur quantitativen Injektion ist im Prinzip nur ein einmaliger Austausch des Schleifenvolumens (ca. 1 ml) notwendig, was bei einem typischen Trägergasfluß von 6 bis 10 ml/min einer Ausspülzeit von 10 bis 17 s entspricht. Dazu muß die Aufwärmtemperatur ausreichen, um die Substanzen vollständig von der Glasoberfläche zu desorbieren, bzw. aus einer möglichen Lösung im Wasser zu entfernen. Die Aufwärmtemperatur ist nach oben durch die Zersetzung der Salpetersäureester begrenzt (60°C für die C₃- und C₄-Nitrate). Außerdem steigt der Anteil des mit injizierten Wassers exponentiell mit der Temperatur an.

Die Absorptionsisothermen der Salpetersäureester sind nicht bekannt, die Wasserlöslichkeit der Salpetersäureester wird in der Literatur³⁰ mit "unlöslich" angegeben.

Die zur quantitativen Injektion nötige Öffnungszeit der Probenschleife wurde daher mit einer zunächst willkürlich gewählten Aufwärmtemperatur von 55°C in einer Testreihe ermittelt.

Es wurde zunächst die FFAP-Säule verwendet, weil sie die kürzesten Retentionszeiten und damit die kürzeste Versuchsdauer ermöglichte. Aus dem gleichen Grund wurde auf den Zusatz von C₈-Nitraten verzichtet. Für die unter Wasserbelastung durchgeführten Tests wurde nach dem mit der FFAP-Säule auftretenden Problem (vgl. 3.2) die OV-1-Säule verwendet.

Die Gesamtkonzentration der Salpetersäureester bei einem Verdünnungsfluß von 30 ml/min (Detektorfluß) wurde bei allen Messungen im Bereich von 5 ppb gehalten und zwischen den Versuchen überprüft. Es wurde bei 100 ml/min angereichert. Die Menge der ausgefrorenen Substanzen wurde aus der Anreicherungszeit und der gemessenen Konzentration berechnet.

Die Proben wurden aufgewärmt, auf die Trennsäule injiziert und analysiert. Die Aufwärmzeit wurde zunächst willkürlich zu 120 s bei 55°C gewählt. Die Ausspülzeit wurde zwischen 30 und 120 s variiert.

Nach der Analyse wurde die Summe der Signalflächen (angenähert durch das Produkt aus Halbwertsbreite in Sekunden und Höhe in Ips) berechnet. Bei einer Ausspülzeit von 30 s

wurden $75\pm 5\%$, bei 40 s $80\pm 5\%$ der ausgefrorenen Substanzmenge im Chromatogramm wiedergefunden. Bei Ausspülzeiten von 50 s und länger konnten $85\pm 5\%$ nach der Analyse reproduziert werden. Eine weitere Steigerung der wiedergefundenen Menge an Substanz war auch bei einer Ausspülzeiten bis zu 120 s nicht zu erreichen.

Anschließend wurde die Aufwärmzeit zwischen 60 und 180 Sekunden variiert. In diesem Bereich konnte keine Änderung festgestellt werden.

In allen folgenden Versuchen wurde daher eine Aufwärmzeit von 90 s bei einer Temperatur von 55°C und eine Injektionsdauer von 60 s gewählt.

Im weiteren wurde die Reproduzierbarkeit für unterschiedlich hohe Absolutmengen an Salpetersäureestern untersucht. Dazu wurden bei gleicher Salpetersäureesterkonzentration die Anreicherungszeiten zwischen 5 und 30 min variiert und die angereicherten Proben wie oben angegeben injiziert. Auch hier konnte kein Einfluß festgestellt werden, die reproduzierte Substanzmenge nach der Analyse lag stets innerhalb von $85\pm 5\%$. Verschiedene Mengen an flüssigem Wasser in der Probenschleife hatten ebenfalls keinen Einfluß auf die wiedergefundene Substanzmenge.

Bei der während der Injektion herrschenden Temperatur in der Probenschleife von 55°C und der Injektionszeit von einer Minute gelangt bei den typischen Trägergasflüssen von 5 bis 10 ml/min nur ein sehr geringer Teil des Wassers auf die Trennsäule. Bei Sättigung liegt diese Menge nach Clausius–Clapeyron bei 0.15 ml Wasserdampf/ml Trägergas. Das entspricht einer Belastung der Trennsäule mit 1 bis 2 μl Wasser im flüssigen Zustand. Dadurch wird die Wasserbelastung der Trennsäule unabhängig von der Luftfeuchte während der Anreicherung, da in 3l Probenluft immer eine höhere Wassermenge enthalten ist.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Vergleich des NO_y -Detektors mit kommerziellen gaschromatographischen Detektoren

Neben dem hier verwendeten NO_y -Detektor kommt prinzipiell auch der Einsatz anderer gaschromatographischer Detektoren in Frage. In Tabelle 4.1 sind die gebräuchlichsten Detektoren höherer Empfindlichkeit mit ihren Nachweisgrenzen aufgelistet. Die Nachweisgrenzen werden von den Herstellern üblicherweise in g/s angegeben.

Detektor	Nachweisgrenze	Ang. zur Spezifität
Flammenionisationsdetektor (FID)	$2 \cdot 10^{-12}$ g(C)/s	Alle KW, C-H-Verb.
Elektroneneinfangdetektor (ECD)	$5 \cdot 10^{-14}$ g(C)/s	hal. KW, O-Verb., unges. KW, N-Verb.
Stickstoffspezifischer Detektor (NSD)	$1 \cdot 10^{-14}$ g(N)/s	N-haltige Verb.
NO_y -Detektor	$2 \cdot 10^{-13}$ g(N)/s	NO -haltige Verb.

Tab. 4.1: Kommerzielle gaschromatographische Detektoren mit ihren Nachweisgrenzen (Herstellerangaben) und kurzen Angaben über Spezifität.

Die Nachweisgrenze des NO_y -Detektors in g(N)/s kann aus der Empfindlichkeit für NO , dem Gasfluß und dem Detektorrauschen berechnet werden.

Die Empfindlichkeit des Detektors lag bei 130 Ips/ppb NO (s. 3.1.1.). Das Detektorrauschen war bei Betrieb mit dem Gaschromatographen ± 30 Ips. Für ein Signal-Rausch-Verhältnis von 3 ergibt sich somit ein noch nachweisbares NO -Mischungsverhältnis von 0.7 ppb. Mit einem Gasfluß von 30 ml/min folgt daraus eine Nachweisgrenze des NO_y -Detektors unter den hier gewählten Bedingungen von $2 \cdot 10^{-13}$ g(N)/s. Wie in Abschnitt 3.1.

gezeigt wurde, lässt sich die Detektorempfindlichkeit bei Betrieb von Kapillarsäulen noch um einen Faktor 2 steigern.

Die Arbeitsweise des Flammenionisationsdetektors beruht auf der Verbrennung der Substanzen in einer Wasserstofflamme und Messung des Ionenstromes. Er reagiert auf alle C–H–Verbindungen und ist daher nicht spezifisch. Die Empfindlichkeit ist für gesättigte Kohlenwasserstoffe am größten, reicht aber für die Messung von Salpetersäureestern in der Atmosphäre nicht aus.

Die Wirkungsweise des ECD beruht auf dem Einfang thermischer Elektronen durch die Probensubstanzen. Die daraus resultierende Abnahme des Elektronenstromes ist proportional zur Konzentration der betreffenden Substanz. Der ECD ist für stark elektronegative Substanzen wesentlich empfindlicher als ein FID, aber ebenso unspezifisch. Es werden alle halogenierten Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und andere sauerstoffhaltige Substanzen, sowie stickstoffhaltige und ungesättigte Kohlenwasserstoffe registriert.

Die Analyse von Salpetersäureestern in atmosphärischen Proben mit einem ECD wäre sehr problematisch. Die Empfindlichkeit ist zwar genügend groß, jedoch würden die Signale durch die in belasteten Gebieten in hohen Konzentrationen (oft > 1 ppb) vorkommenden chlorierten Kohlenwasserstoffe etc. vollständig maskiert.

Die Funktion des NSD beruht auf der Erzeugung von Ionen bei der Reaktion von stickstoffhaltigen Verbindungen mit einer heißen Alkalisalzpille in reduzierender Umgebung (H_2 -Atmosphäre). Die Nachweisgrenze liegt für Diphenylamin bei 10^{-14} g(N)/s, ist für oxidierte organische Stickstoffverbindungen aber mindestens um einen Faktor 5 schlechter. Außerdem wird bei Anwesenheit von chlorierten Kohlenwasserstoffen durch Reaktion mit der Alkalisalzpille die Empfindlichkeit für einige Zeit verringert.

Obwohl potentiell mit einem NSD eine niedrigere Nachweisgrenze erreicht werden könnte, ist der NO_y -Detektor für die angestrebte Analyse von oxidierten Stickstoffverbindungen besser geeignet. Neben seiner höheren Spezifität (der NO_y -Detektor reagiert nicht auf Amine und andere reduzierte N-Verbindungen) ist er unproblematisch gegenüber anderen

Spurengasen. Ein weiterer großer Vorteil des NO_y -Detektors liegt in der sehr einfachen Eichung. Die anderen Detektoren besitzen für jede Substanz eine unterschiedliche Empfindlichkeit, so daß für die Eichung komplizierte Testgasmischungen aller zu messenden Substanzen hergestellt werden müssen. Die Empfindlichkeit des NO_y -Detektors kann dagegen für alle Substanzen mit einem NO_2 -Gemisch bestimmt werden.

4.2. Probenanreicherung

Mit dem zur Sammlung und Anreicherung der Spurengase verwendete Probennahmesystem wurde bei einem Anreicherungsfluß von 100 ml/min eine Ausfriereffizienz von $> 98\%$ erreicht. Die Reproduzierbarkeit der Probenaufgabe lag bei $\pm 5\%$, was im Rahmen der Genauigkeit der Bestimmung der Signalflächen liegt.

Es erlaubt eine Anreicherung von 3 l Luft auch bei hohem Wassergehalt der Probenluft. Bei den gewählten Bedingungen für die Probenaufgabe (90 s Aufwärmzeit bei 55°C , Ausspülzeit 1 min) gelangt nur eine Wassermenge von ca. $1.5 \mu\text{l}$ auf die Trennsäule. Diese Wassermenge erwies sich für die meisten der hier getesteten Säulen als unkritisch.

Mit der FFAP-Säule (vgl. 3.2.) traten nach der Analyse Probleme durch Hydrolyse der Phasenmaskierungssubstanz auf. Diese werden jedoch nach Herstelleraussage normalerweise nicht beobachtet und sind höchstwahrscheinlich auf eine unzureichende Vorkonditionierung zurückzuführen.

Für eine Analyse von thermisch sehr instabilen Peroxinitraten wie PAN oder PPN ist die bei der Probenaufgabe gewählte Temperatur zu hoch; sie würde zu einer Zersetzung der Probensubstanzen bereits in der Probenschleife führen. Eine tiefere Austreibetemperatur hätte auch eine geringere Wasserbelastung der Säulen zur Folge. Dazu konnten hier aus Zeitgründen keine Versuche mehr durchgeführt werden. Insbesondere stand keine Testgasquelle für PAN oder PPN zur Verfügung.

Die bei den Messungen in Abschnitt 3.3. beobachteten Verluste von 15% der angereicherten Substanzmenge konnten nicht eindeutig geklärt werden.

Die Ausfriereffizienz wurde separat bestimmt und lag bei $\geq 98\%$, so daß ein Verlust bei der Anreicherung ausscheidet. Ebenso auszuschließen ist ein scheinbarer Verlust durch eine geringere Empfindlichkeit des Detektors, da die mit aufgegebenen Wassermengen zu gering sind, und außerdem bei beiden getesteten Säulen das Wasser ausreichend von den Salpetersäureestern getrennt wurde. Der mögliche Verbleib eines Teils der Substanzmenge durch reversible Absorption in der Probenschleife scheidet ebenfalls aus, da die im Chromatogramm wiedergefundene Substanzmenge durch Verlängerung der Ausspülzeit auf bis zu 2 min nicht weiter gesteigert werden konnte. Ein Verlust durch Reaktion mit der stationären Phase der Trennsäulen ist unwahrscheinlich, da mit den beiden Trennsäulen stark unterschiedlicher Polarität die gleichen Ergebnisse erzielt wurden.

Eine mögliche Erklärung könnte in der nur zu $\geq 97\%$ bestimmten Reinheit der Substanzen liegen. Wenn z.B. geringe Verunreinigungen höherer Salpetersäureester ($> C_8$) in den Probensubstanzen enthalten sind, würden diese zwar bei direkter Injektion in den Detektor mit erfaßt, im Chromatogramm aber aufgrund der sehr langen Retentionszeiten nicht mehr analysiert. In den NMR-Spektren wäre eine solche Verunreinigung unter 3% nicht zu erkennen. Die Verunreinigung mit Salpetersäureestern höherer Kettenlänge ist allerdings im Hinblick auf das Darstellungsverfahren nicht sehr wahrscheinlich.

Als weiterer Grund für einen Verlust von Substanz käme eine geringe Absorption in den unter den Testbedingungen noch relativ langen 1/16"-PFA-Verbindungsleitungen in Frage. Insbesondere die Verbindungsleitung zwischen Gaschromatograph und Konverter war, da der Chromatograph nur für die durchgeführten Tests zur Verfügung stand, und nicht beliebig umgebaut werden konnte, noch etwa 30 cm lang. Eine solche (reversible) Absorption würde die Signalhöhen im Chromatogramm verringern. Wenn die Substanzen zwischen den einzelnen Signalen dann sehr langsam von der Leitungsoberfläche desorbieren, würde die daraus resultierende Anhebung der Basislinie zu gering sein, um registriert zu werden. Um einen Substanzverlust von 15% zu erklären, müßte diese Basislinienerhöhung

15 Ips über den Analysenzeitraum von 30 min betragen. Dies liegt etwa an der Grenze des bei einem Detektorrauschen von 30 Ips zu erkennenden Signalunterschiedes.

Für den entgültigen Meßaufbau zur Routinemessung von atmosphärischen Proben muß also darauf geachtet werden, daß das Meßgas möglichst direkt von der Säule in den Konverter geleitet wird. Bei Verwendung eines geeigneten Gaschromatographen kann der Konverter in den Detektorblock integriert werden, so daß das Säulenende direkt in den Goldkonverter eingeführt werden kann. Eine geringe Verkürzung der Verbindungsleitungen im Probenanreicherungs-system ist bei einem Einbauort näher am Säulenofen ebenfalls noch möglich.

Eine weitere Erklärung für die beobachteten Substanzverluste ergibt sich aus den Ergebnissen in Abschnitt 4.5. Bei den Außenluftmessungen wurde nur ein geringer Teil der unter den bei der Probennahme vorherrschenden Bedingungen zu erwartenden NO_2 -Konzentration im Chromatogramm gemessen, was auf starke Verluste von NO_2 bei der Analyse hinwies. Sollten sich im Gasvorratsbehälter 15 bis 20% NO_2 , bezogen auf die Gesamtkonzentration an Substanz, befunden haben (evtl. durch Wandzersetzung der Salpetersäure-ester), so würde dies einen scheinbaren Substanzverlust von 15% bewirken.

4.3. Trennsäulen

Für das hier gestellte Problem der Analyse von Salpetersäureestern in der Atmosphäre wurden vier Trennsäulen unterschiedlicher Polarität untersucht. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die mit diesen Trennsäulen erzielten Ergebnisse.

	CP-Sil 19 25 m	CP-Sil 19 5 m	OV-1 10 m	FFAP 10 m
Reprod./Richtigk.	· (+)	+	++	++
Wasserverträglk.	· (+)	· (+)	++	+
Trennleistung Isomerentrennung	+ -	+ —	++ —	+ -
Trennung von NO ₂	· (-)	-	O	O
Analysenzeit	-	+	+	++

Tab. 4.2: Testergebnisse der Trennsäulen. Die in der Tabelle verwendeten Symbole bedeuten im einzelnen: ++ = sehr gut, + = gut, O = für die Analyse ausreichend, - = schlecht, — = sehr unbefriedigend, · = nicht durchgeführt

Generell läßt sich feststellen, daß keine der stationären Phasen gleichzeitig alle Anforderungen, nämlich kurze Analysendauer bei gleichzeitiger Trennung der Isomeren, erfüllt. Darüberhinaus ist auf allen Säulen eine Interferenz durch atmosphärisches NO₂ zu erwarten, dessen Konzentration erheblich höher als die der Salpetersäureester ist. Eine wesentliche Komplikation besteht in dem Wassergehalt der atmosphärischen Proben, weswegen die Trennsäulen nicht unter optimalen Bedingungen, d.h. Probenaufgabetemperaturen von unter 0°C, betrieben werden können. Im einzelnen sind die Ergebnisse wie folgt zu bewerten:

Mit der unpolaren OV-1-Säule wird eine hohe Trennleistung für die Salpetersäureester nach C-Zahl erreicht. Die scharfen Signale ergeben eine sehr niedrige Nachweisgrenze (vgl. 4.4.). Die stationäre Phase ist wasserunempfindlich und, bedingt durch die kurze Retentionszeit des Wassers, tritt kein Empfindlichkeitsverlust durch Löschung bei den Salpetersäureestersignalen auf. NO_2 eluiert im Bereich der C_3 -Salpetersäureester. Eine Trennung der Isomeren kann mit dieser Säule nicht erreicht werden. Die Analysenzeit ist jedoch relativ kurz, ca. 45 min für C_8 .

Mit der 5m-CP-Sil 19-Säule wird unter vollständigem Verzicht auf Trennung der Isomeren eine noch kürzere Analysendauer von 30 min erreicht. Allerdings sind die Signale der höheren Salpetersäureester etwas breiter, so daß die Nachweisgrenze ab C_5 um etwa 60% schlechter ist. Insbesondere ist jedoch das NO_2 -Signal wesentlich breiter als auf OV-1 und maskiert bei einer Starttemperatur über 0°C die C_3 - und C_4 -Nitrates.

Auch mit einer 25m-Säule gleicher Belegung ist nur eine unbefriedigende Isomerentrennung zu erreichen. Außerdem sind die Retentionszeiten für die gewünschte Zeitauflösung nicht akzeptabel. Interferenzen durch NO_2 wurden nicht untersucht, sollten jedoch ähnlich wie auf der 5m-Säule sein, d.h. im Bereich von C_4 und C_5 .

Auf einer 10m langen FFAP-Säule ist die Isomerentrennung vergleichbar mit der 25m-CP-Sil Säule, jedoch ist hier die Analysenzeit wesentlich kürzer (31 min bis C_8). Aus den Ergebnissen läßt sich hochrechnen, daß auf einer 25m langen Säule mit dieser stationären Phase eine gute Isomerentrennung bei einer Analysendauer von unter 60 min erzielt werden kann. Da mit dieser Phase ein Tieftemperaturbetrieb und damit eine Fokussierung der Probe bei der Aufgabe nicht möglich ist, sind die Signale relativ breit, sodaß die Nachweisgrenze mit dieser Säule etwa um einen Faktor 2 bis 3 höher liegt, als mit der OV-1. Der Störeinfluß von NO_2 ist auf dieser Säule im Bereich der C_6 -Nitrates zu erwarten.

Bei ersten Außenluftmessungen mit der OV-1-Säule (s. 4.5.) wurden außerdem Signale mit kurzen Retentionszeiten unter einer Minute beobachtet. Diese vermutlich stark polaren Substanzen könnten mit der FFAP-Belegung ebenfalls besser getrennt werden. Voraussetzung für die Verwendung dieser stationären Phase ist allerdings, daß die beobachtete Hydrolyse der Phasenmaskierungssubstanz tatsächlich durch eine sorgfältige Konditionierung der Säule verhindert werden kann.

Aus den oben diskutierten Ergebnissen folgt, daß für Analysen in der Atmosphäre die Verwendung von zwei verschiedenen Trennsäulen notwendig ist.

Auf der unpolaren OV-1-Säule können die Salpetersäureester, bis auf C₃, das durch NO₂ maskiert wird, nach Kettenlänge getrennt und mit einer ausreichenden Empfindlichkeit nachgewiesen werden. Parallel dazu ist eine Analyse der Isomerenanteile zumindest für einige Salpetersäureester auf einer polaren Säule (z.B. 25m-FFAP, falls das Problem der Hydrolyse gemäß den Herstellerangaben befriedigend gelöst werden kann) möglich. Diese Säule erlaubt dann auch die Analyse der C₃-Verbindungen.

4.4. Nachweisgrenze des Analysenverfahrens bei kryogener Anreicherung von Luftproben

Wie bei allen gaschromatographischen Analysen hängt die Nachweisgrenze von der Signalbreite und damit indirekt von der Trennsäule und der Retentionszeit jeder Substanz ab.

Bei einer manuellen Auswertung der Chromatogramme, wie sie hier durchgeführt wurde, müssen die Signale als solche erkannt und ausgemessen werden. Die Peakfläche wird üblicherweise durch das Produkt aus Halbwertsbreite und Peakhöhe angenähert. Für eine

angereicherte Luftmenge von 3 l ergibt sich für die noch nachweisbare Salpetersäureesterkonzentration in der Probenluft:

$$\mu_{SE}^1 = \frac{0.7 \text{ ppb} \cdot 0.5 \text{ ml/s}}{3000 \text{ ml}} \cdot \text{HWB} = 1.15 \cdot 10^{-4} \cdot \text{HWB [ppb]} (\text{XX})$$

Dieser lineare Zusammenhang ist in Abb 4.1a dargestellt. Die Pfeile bezeichnen die auf der OV-1-Säule erreichbare Nachweisgrenze der hier untersuchten Salpetersäureester.

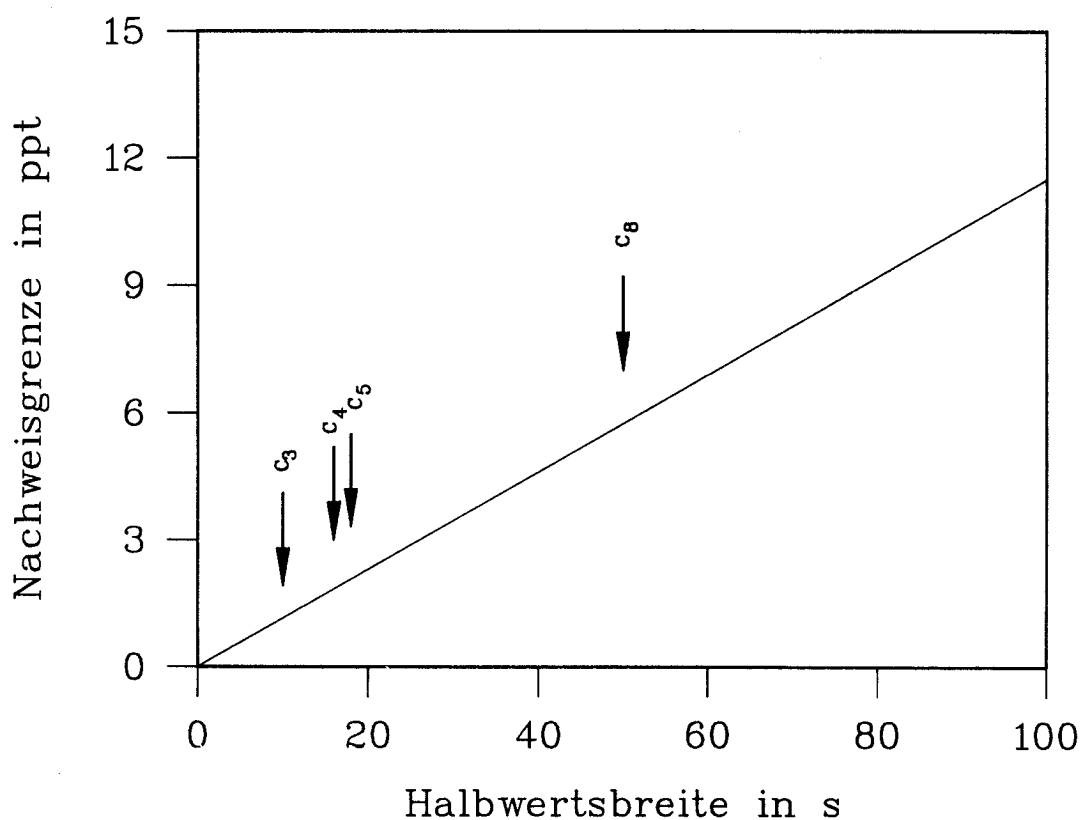


Abb. 4.1a: Abhängigkeit der Nachweisgrenze von der Halbwertsbreite der Signale für ein Signal-Rausch-Verhältnis von 3 bei manueller Auswertung der Chromatogramme. Die Pfeile bezeichnen die berechneten Nachweisgrenzen der C₃ bis C₈-Nitrate auf der OV-1-Säule.

Die Nachweisgrenze kann, vor allem bei breiteren Signalen, durch digitale Integration noch verbessert werden. Allerdings muß dazu die Retentionszeit der Substanz bekannt sein. Eine Integration über drei Halbwertsbreiten reicht für die vollständige Erfassung eines Peaks aus. Nach der Poisson-Statistik gilt für das Detektorrauschen in diesem Intervall bei einem Grundsignal von 400 Ips:

$$\sigma = \sqrt{400 \cdot 3 \cdot \text{HWB}}$$

Für die digitale Integration der Signale steigt die Nachweisgrenze also nur mit der Wurzel aus der Halbwertsbreite an, wodurch sich eine theoretisch erreichbare Nachweisgrenze mit der OV-1-Säule von unter 1 ppt für kurzzeitige und von ca. 2 ppt für langkettige Salpetersäureester mit Signalbreiten über 100 s ergibt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4.1b dargestellt.

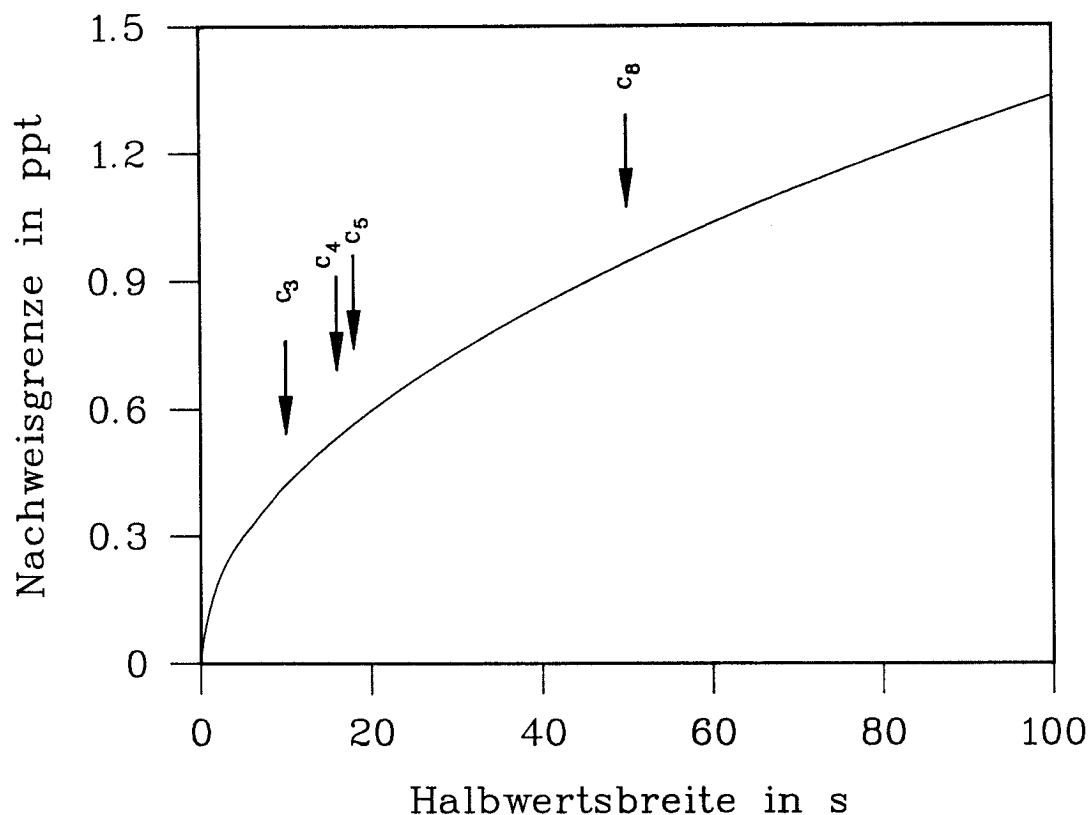


Abb. 4.1b: Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite der Signale und Nachweisgrenze bei digitaler Integration der Peaks. Die Pfeile stellen die mit der OV-1-Säule erreichbaren Nachweisgrenzen für C₃ bis C₈-Nitrate dar.

4.5. Erste Außenluftmessungen

Zwischen dem 28.4. und dem 30.4.1988 wurden in Jülich explorative Außenluftmessungen durchgeführt. Dazu wurden jeweils 3 l Luft durch eine 6 m lange Teflon-Ansaugleitung, angereichert. Die Ansaugleitung war zuvor ca. 24 h mit Aussenluft equilibriert worden. Die Trennung wurde auf der OV-1-Säule durchgeführt. Die erzielten Chromatogramme sind in Abb. 4.2a bis 4.2c dargestellt.

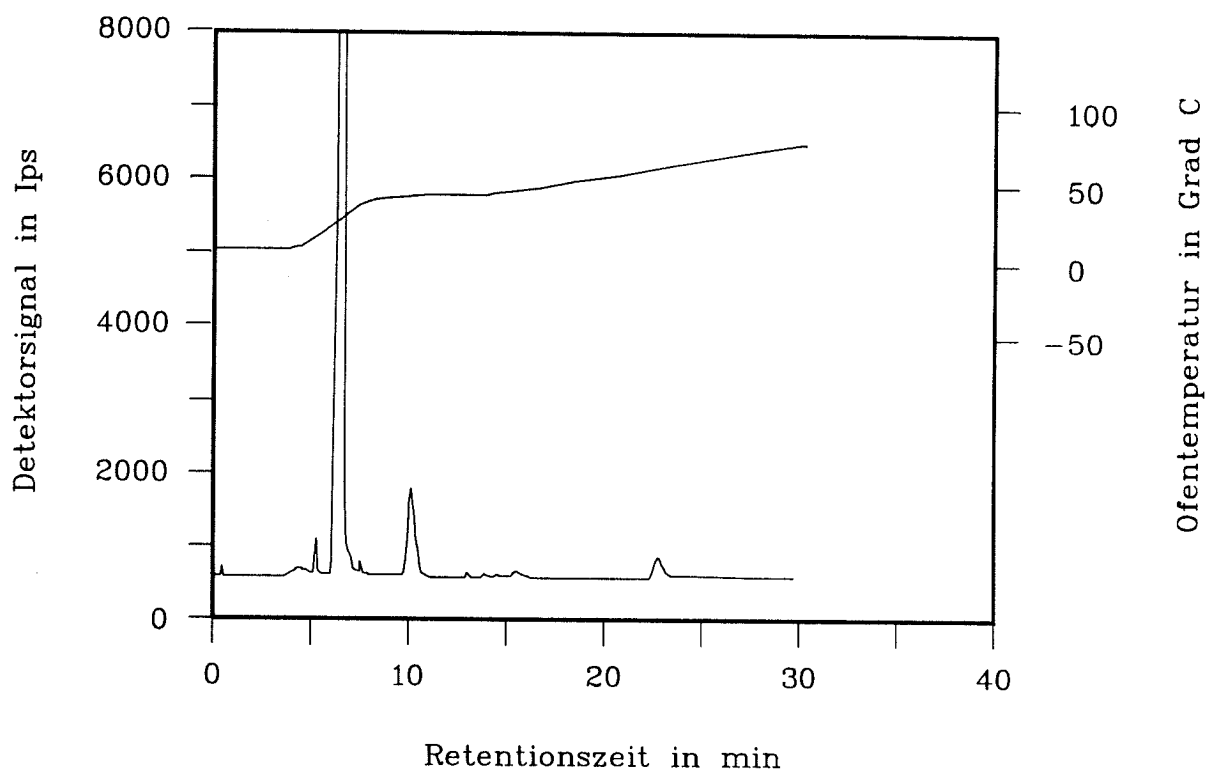


Abb. 4.2a: Chromatogramm einer Außenluftprobe. Probennahme bei Tiefdruckwetterlage und Niederschlag, Lufttemperatur 18°C.

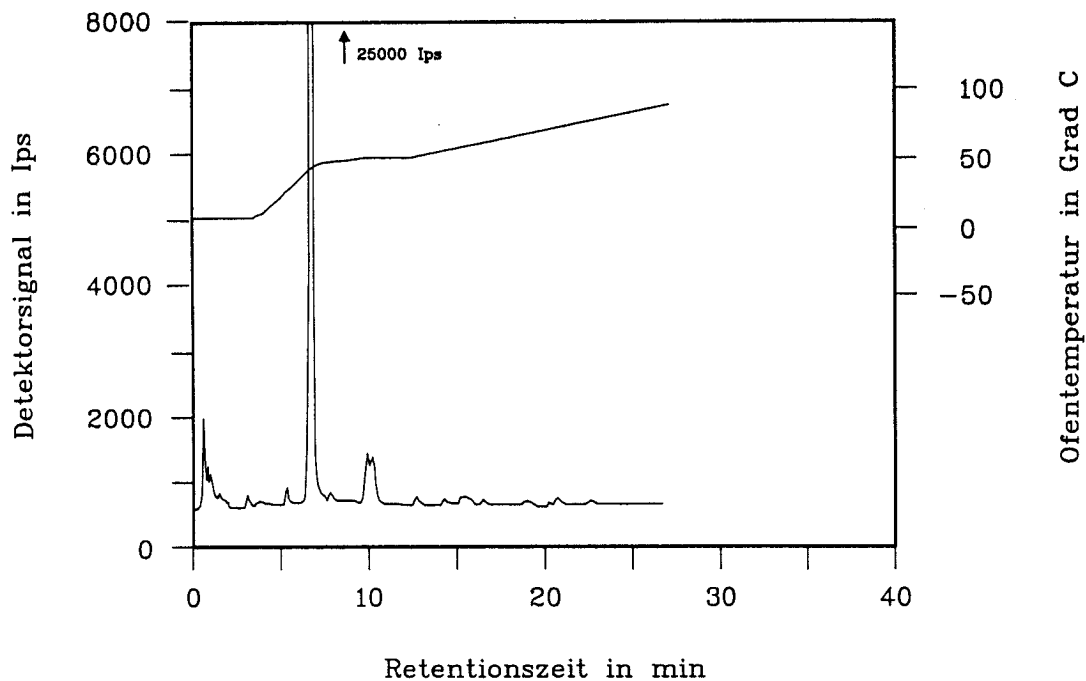


Abb. 4.2b: Chromatogramm einer Außenluftprobe. Probennahme bei Hochdruckwetterlage, schwache Bewölkung, Lufttemperatur 22°C.

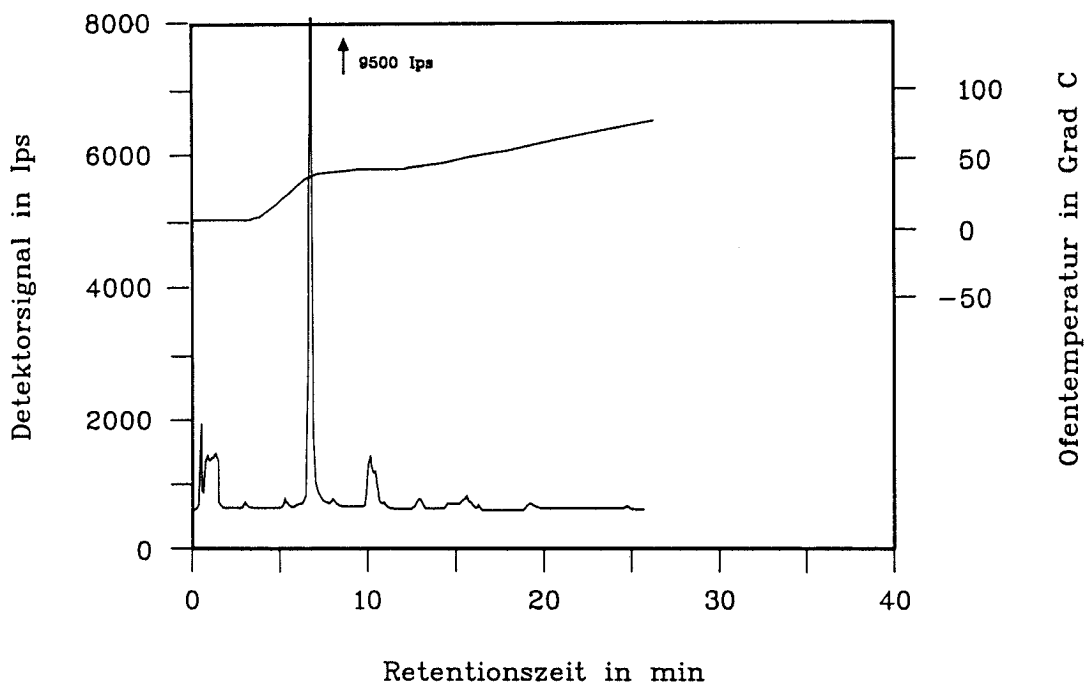


Abb. 4.2c: Chromatogramm einer Außenluftprobe. Probennahme bei Hochdruckwetterlage, wolkenloser Himmel, Lufttemperatur 25°C.

Alle Chromatogramme zeigen neben dem dominierenden NO_2 -Signal (Retentionszeit 6.5 min) weitere Signale, unter denen besonders das relativ starke Signal bei etwas über 10 min auffällt. Die Fläche in Chromatogramm 4.2a entspricht einer Konzentration von 45 ppt. Aufgrund seiner Retentionszeiten ist das Signal einem C_4 -Salpetersäureester zuzuordnen. Bei den beiden anderen Chromatogrammen tritt zusätzlich ein zweites Signal geringfügig längerer Retentionszeit auf, welches bei genauerer Betrachtung auch schon in Chromatogramm 4.2a zu erkennen ist. Das zweite Signal könnte eventuell von 1-Butylnitrat stammen, dessen Retentionszeit hier nicht untersucht wurde.

Weiterhin werden in allen Chromatogrammen Signale im C_5 - (12 bis 16 min) und im C_6 -Bereich (18 bis 22 min) beobachtet, deren Konzentration von Chromatogramm 4.2a nach 4.2c zunimmt. In den Chromatogrammen 4.2b und 4.2c treten außerdem Signale im Bereich zwischen 1 und 2 min auf, welche sehr polaren Verbindungen zuzuordnen sind. Auch hier wird die größte Konzentration in Chromatogramm 4.2c beobachtet (Summe $\approx$ 60 ppt). Dagegen fehlt das in Chromatogramm 4.2a beobachtete Signal bei 23 min in den anderen Chromatogrammen.

Diese Konzentrationsänderungen könnten auf die während der Probennahmen vorherrschenden, unterschiedlichen Wetterbedingungen zurückzuführen sein. Die in Chromatogramm 4.2a analysierte Probe wurde während einer Tefdruckwetterlage bei Regen und ca. 18°C Lufttemperatur gesammelt. Die Anreicherung für Chromatogramm 4.2b erfolgte bei Hochdruckwetter mit mäßiger Bewölkung und einer Temperatur von ca. 22°C . Die Probe für Chromatogramm 4.2c schließlich wurde bei wolkenlosem Himmel und einer Lufttemperatur von 25°C genommen. Bei höherer Sonnenlichtintensität steigt die Abbaugeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe, da mehr OH-Radikale gebildet werden.

Die nur in den Chromatogrammen 4.2b und 4.2c auswertbare NO_2 -Signalfläche entspricht einer NO_2 -Konzentration in der Probenluft von ca. 0.6 bzw. 0.2 ppb. Diese niedrigen Werte werden in Jülich praktisch nie beobachtet. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die im vorigen Abschnitt genannten Wandverluste bei der Probeninjektion für NO_2 höher sind, als für die Salpetersäureester. Für NO_2 ist außerdem ein Verlust auf der Trennsäule nicht auszuschließen.

5. Zusammenfassung

In der jüngeren Vergangenheit wurde eine Reihe von Meßergebnissen veröffentlicht, die auf die Bildung von Salpetersäureestern als Nebenprodukt bei der Reaktion von RO_2 -Radikalen mit NO und die Existenz dieser Verbindungen in der Atmosphäre hinweisen. Die selektive Bestimmung von Salpetersäureestern ist für ein besseres Verständnis der Abbaumechanismen von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von NO_x von Bedeutung, insbesondere im Hinblick auf die bestehende Differenz zwischen Messungen der Gesamtsumme aller NO_y -Spurengase und der Summe der bislang meßbaren Einzelkomponenten.

Dazu wurde eine Meßapparatur, bestehend aus einer kryogenen Probenanreicherung, einem Gaschromatographen und einem NO_y -Detektor (katalytischer Goldkonverter, gekoppelt mit einem NO -Chemolumineszenzdetektor) aufgebaut und getestet.

Der verwendete Chemolumineszenzdetektor wurde durch Verringerung des Druckes in der Reaktionskammer und Modifizierung der Mischung der Reaktanden an den geringen Trägergasfluß einer gaschromatographischen Trennsäule angepaßt. Die Ansprechzeit des Detektorsystems auf Konzentrationsänderungen (gaschromatographische Peaks) wurde untersucht und optimiert. Dazu wurde ein neuer Goldkonverter, bestehend aus einem Pyrexrohr mit eingezogenem Golddraht, gebaut.

Die Vorteile dieses Detektors liegen in seiner Spezifität gegenüber NO -haltigen Verbindungen, bei gleichzeitig ausreichender Empfindlichkeit.

Für die gaschromatographische Trennung wurden vier verschiedene Weitrohrkapillarsäulen mit drei stationären Phasen unterschiedlicher Polarität von 0 bis 60% getestet. Eine sehr gute Trennleistung für Salpetersäureester nach C-Kettenlänge bei relativ kurzer Analysenzeit wurde auf einer 10 m-Säule mit einer unpolaren Phase (OV-1) erreicht. Allerdings wurde eine Maskierung des C_3 -Signals durch NO_2 beobachtet. Die Ergebnisse mit einer 10 m langen FFAP-Säule (60% polare stationäre Phase) weisen darauf hin, daß durch den parallelen Betrieb der OV-1-Säule und einer 25 m langen FFAP-Säule die Analyse von

C₃ bis C₈–Nitaten möglich ist. Außerdem sollte auf der FFAP–Säule auch eine Trennung der Isomeren möglich sein.

Das Probennahmesystem wurde bezüglich Ausfriereffizienz und Ausspüleffektivität bei der Aufgabe der zuvor gesammelten Proben optimiert. Dabei konnte die auf die Trennsäulen gelangende Wassermenge auf unter 2 µl verringert werden, welche für die stationären Phasen der Trennsäulen unkritisch ist. Die Reproduzierbarkeit der Probenaufgabe lag, unabhängig von der Feuchte der Probenluft, der Probenmenge oder Trennsäule, innerhalb der Meßgenauigkeit von ±5%.

Die mit dem Chemolumineszenzdetektor erreichte Empfindlichkeit von 130 Ips/ppb NO ergibt in Verbindung mit der kryogenen Anreicherung aus 3 l Luft eine Nachweisgrenze für Salpetersäureester von wenigen ppt. Die dafür benötigte Probennahmezeit beträgt 30 min.

Mit dieser Methode wurden erste, explorative Messungen in Außenluft durchgeführt. Sie zeigen eindeutig die Existenz von Salpetersäureestern in der Atmosphäre. Es deutet sich eine positive Abhängigkeit zwischen den Konzentrationen und der Sonnenlichtintensität an, wie sie aufgrund der photochemischen Produktion der Salpetersäureester auch zu erwarten ist.

Danksagung:

Den Herren H. W. Pätz, G. Pilwat, D. Mihelcic, H. J. Buers, P. Müsgen, W. Wolters, C. S. Eubank, S. Gilge, K. P. Müller und J. Rudolph gilt unser Dank für ihre Unterstützung sowie nützliche Diskussionen.

6. Literaturverzeichnis

- 1 Cox, R. A., Tropospheric Ozone, Isaksen, I., ed.,
NATO Advanced Science Institutes Series, D. Reidel Publ. Company 1988
- 2 Crutzen, P. J., Tropospheric Ozone, Isaksen, I., ed.,
NATO Advanced Science Institutes Series, D. Reidel Publ. Company 1988
- 3 Logan, J. A., J.Geophys.Res. 90, 10463 – 10482 (1985)
- 4 Liu, S. C., Kley, D., McFarland, M., Mahlman, J. D. und Levy, H. II,
J.Geophys.Res. 85, 7546 – 7552 (1980)
- 5 Liu, S. C., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D., Williams, E. J.,
Fahey, D. W., Hübler, G. und Murphy, P. C., J.Geophys.Res. 92, 4191 – 4207 (1987)
- 6 Volz, A. und Kley, D., Nature 332, 240 – 242 (1988)
- 7 Feister, U. und Warmbt, W., J.Atmos.Chem. 5, 1 – 22 (1987)
- 8 Attmannspacher, W., Hartmannsgruber, R. und Lang, P.,
P.Meteorol.Rdsch. 37, 193 – 199 (1984)
- 9 Guderian, R. ed., Air Pollution by Photochemical Oxidants,
Springer–Verlag, Berlin 1985
- 10 Reich, P. B. und Amundson, R. G., Science 230, 566 – 570 (1985)

- 11 Volz, A., ed., Studie über die Auswirkungen von Kohlendioxidemissionen auf das Klima, Jül – 1877 KFA Jülich GmbH, 1983
- 12 Kley, D. und Volz, A. Globales Klima, Band 7,
Schriftreihen VDI Kommission: Reinhaltung der Luft (1987)
- 13 Leighton, P. A., Photochemistry of Air Pollution,
Acad. Press, New York 1961
- 14 Volz, A., Mihelcic, D., Müsgen, P., Pätz, H. W., Pilwat, G., Geiss, H
und Kley, D., Tropospheric Ozone, Isaksen, I., ed.,
NATO Advanced Science Institutes Series, D. Reidel Publ. Company 1988
- 15 Atkinson, R. und Lloyd, A. C., J.Phys.Chem.Ref.Data 13 (2), 315 – 444 (1984)
- 16 Atkinson, R. ,Aschmann, S. M., Carter, W. P. L., Winer, A. M. und Pitts, J. N. jr.,
J.Phys.Chem. 86, 4563 – 4569 (1982)
- 17 Atkinson, R. ,Aschmann, S. M., Carter, W. P. L., Winer, A. M. und Pitts, J. N. jr.,
Int.J.Chem.Kin. 16, 1085 – 1101 (1984)
- 18 Carter, W. P. L. und Atkinson, R., J.Atmos.Chem. 3, 377 – 405 (1985)
- 19 Wirtz, K. (BUGH Wuppertal), priv. Mitteilung.
- 20 Atkinson, R., Carter, W. P. L. und Winer, A. M.,
J.Phys.Chem. 87, 2012 – 2018 (1983)
- 21 Fahey, D. W., EOS Transactions 66 (46), 820 (1986)

- 22 McFarland, M., Kley, D., Drummond, J. W., Schmeltekopf, A. L. und Winkler, R. H., *Geophys.Res.Lett.* 6, 605 – 609 (1979)
- 23 Drummond, J. W., Volz, A. und Ehhalt, D. H., *J.Atmos.Chem.* 2, 287 – 306 (1985)
und dort zitierte Literatur
- 24 Clough, P. H. und Thrush, B. A. *Trans.Faraday Soc.* 63, 915 – 925 (1967)
- 25 Schurath, U., Lippmann, H. H. und Jesser, B.,
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 85, 807 – 813 (1981)
- 26 Bollinger, M. J. und Sievers, R. E., *Anal.Chem.* 55, 1980 – 1986 (1983)
- 27 Fahey, D. W., Eubank, C. S., Hübler, G. und Fehsenfeld, F. C.,
J.Atmos.Chem 3, 435 – 468 (1985)
- 28 Gormley, P. G. und Kennedy, M., *Proc.R.Ir.Acad.Sect.A* 52A, 163 – 169 (1949)
- 29 Rudolph, J., Johnen, F. J., und Khedim, A.,
Intern.J.EnvIRON.Anal.Chem. 27, 97 – 122 (1986)
- 30 Berthmann, A. und Ratz, H. in Houben – Weyl: Methoden der organischen Chemie.,
Band Sauerstoffverb. I, Nr. 6(2), G. Thieme Verlag, Stuttgart
- 31 Paraskevopoulos, G. und Cvetanovic, R. J., *J.Chromatogr.* 25, 479 – 482 (1966)
- 32 Mihelcic, D., Müsgen, P. und Ehhalt, D. H., *J.Atmos.Chem.* 3, 341 – 361 (1985)

